ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Grosslichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.
E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig,
H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin,
A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz,
TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock, R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

VIERUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 126 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1920

Inhalt.

Seite

Franz Jirsa, Oxydation des Kaliumplumbits zu Plumbat mit Wechselstrom . . 1

H. v. Steinwehr, Beitrag zur Berechnung theoretischer Lösungswärmen. Mit 1 Figur im Text) 6

Nikolai Schilow und *Lidie Lepin*, Adsorption als Molekularerscheinung. Mitteilung I. (Mit 6 Figuren im Text) 25

F. Dolezalek und *F. Speidel*, Zur Theorie der binären Gemische VI. Die Kompressibilität binärer Gemische. (Mit 10 Figuren im Text) 72

A. Kailan, Über die Bildung und Hydrolyse von Laktonen 111

Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. in Leipzig

Bisher erschienen vom

HANDBUCH DER RADIOLOGIE

Herausgegeben von

Dr. ERICH MARX

a. o. Professor an der Universität Leipzig

Band II: Radioaktive Substanzen und ihre Strahlung von E. Rutherford. X und 642 Seiten. Mit 121 Abbildungen und 5 Tafeln.
Geheftet M. 40.—; gebunden M. 46.—

Band III: Glimmentladung von Professor Dr. E. Gehreke — Die positive Säule von Dr. R. Seeliger — Die Lichtelektrizität von Professor Dr. Wilhelm Hallwachs. Mit einem Anhang: Entwicklung der Lichtelektrizität von Januar 1914 bis Oktober 1915 von Professor Dr. Erich Marx. XXII und 618 Seiten. Mit 140 Figuren und Abbildungen im Text.
Geheftet M. 44.20; gebunden M. 50.—

Band IV: Kanalstrahlen von Professor Dr. W. Wien — Lichtbogen von Professor Dr. A. Hagenbach — Glühelektroden von Professor Dr. O. W. Richardson — Flammenleitung von Professor Dr. E. Marx. XXIV und 806 Seiten. Mit 422 Figuren und Abbildungen sowie 47 Tabellen im Text.
Geheftet M. 62.40; gebunden M. 68.—

Band V: Spezifische Ladung von A. Bestelmeyer — Kathodenstrahlen (Absorption und Reflexion) von H. Starke — Röntgenstrahlen von E. Marx. XVII und 710 Seiten. Mit 307 Figuren und Abbildungen im Text und auf Tafeln sowie zahlreichen Tabellen. Geheftet M. 65.—; gebunden M. 71.—

In Vorbereitung befinden sich:

Band I: Die Ionisation der Gase von J. S. Townsend — Die Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre von H. Geitel.

Band VI: Theorien der Radiologie von P. Debye, A. Einstein, L. Föppl, H. A. Lorentz, G. Mie, E. Riecke †, A. Sommerfeld, P. Zeeman.

Ausführliche Prospekte umsonst und portofrei

Inhalt des vierundneunzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 3. Februar 1920.

Seite

Franz Jirsa, Oxydation des Kaliumplumbits zu Plumbat mit Wechselstrom . . 1

H. v. Steinwehr, Beitrag zur Berechnung theoretischer Lösungswärmen. Mit 1 Figur im Text 6

Nikolai Schilow und *Lidie Lepin*, Adsorption als Molekularerscheinung. Mitteilung I. Mit 6 Figuren im Text 25

F. Dolezalek und *F. Speidel*, Zur Theorie der binären Gemische VI. Die Kompressibilität binärer Gemische. Mit 10 Figuren im Text 72

A. Kailan, Über die Bildung und Hydrolyse von Laktonen 111

Heft 2.

Ausgegeben am 27. Februar 1920.

F. Hocheder, Über die Natur der chemischen Bindung, ein Versuch, die Begriffe Nebenvalenz und Molekülverbindung auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen 129

H. Stocker, Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässerigen Salzlösungen. (Mit 13 Figuren im Text) . 149

Irene D. Götz, Über die beim Verdünnen konzentrierter Lösungen bzw. beim Mischen zweier Flüssigkeiten auftretenden Volumänderungen 181

Ernst Cohen, *C. W. G. Hetterschij* und *A. L. Th. Moesveld*, Piezochemische Studien XVI. Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege. Mit 3 Figuren im Text 210

Heinrich Goldschmidt, Über Esterbildung in absolutem Äthylalkohol. Nach Versuchen von J. Andersen, M. Feigl, C. Görbitz, J. Schjerve, L. Svendsen, A. Thuesen, O. Udby und P. Wraa 233

R. Lorenz und *W. Eitel*, Zur Ableitung der Smoluchowskischen Formel der örtlichen Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde. (Bemerkung zu einer früheren Arbeit) 254

Redaktionelle Notiz 255

379748

Bücherschau.

Seite
Antropoff, A. v., Experimentelle Einführung in die Chemie 256
Schuchardt, G., Ing.-Chemiker, Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammoniak und schwefelsaurem Ammonium nebst einer Übersicht der deutschen Patente 256
Mitteilungen aus dem Material-Prüfungsamt zu Berlin-Großlichterfelde. Jahresbericht 1917 . . . 256
Druckfehler-Berichtigung 256

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 27. April 1920.

F. Kirchhof, Das periodische System der Elemente im Lichte der Theorie des radioaktiven Zerfalls. Vorläufige Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text . . 257
P. Walden, Über den Zusammenhang zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante der Solventien. (Dissoziationskonstanten der Salze in nichtwässerigen Solventien) 263
P. Walden, Über den Molekularzustand binärer Salze in schwach ionisierenden Lösungsmitteln. Beiträge zur Solvolyse und Polymerie 295
P. Walden, Über den Zusammenhang des nichtdissoziierten Anteils $(1-\alpha)$ der gelösten Salze mit der Dielektrizitätskonstante ε der Lösungsmittel . . . 374
H. Ley, Optische Effekte bei der Salzbildung organischer Säuren. I. Phenole und Enole. Mit 14 Figuren im Text 405
Ernst Cohen und *H. R. Bruins*, Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. IV. Mit 2 Figuren im Text 443
Ernst Cohen und *A. L. Th. Moesveld*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. I 450
Ernst Cohen und *H. R. Bruins*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. II. Antimontrijodid. Mit 1 Figur im Text 465
Ernst Cohen und *A. L. Th. Moesveld*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie und Monotropie. III. Kadmiumjodid. Mit 1 Figur im Text 471
Ernst Cohen und *A. L. Th. Moesveld*, Kristallisationsverzögerung in übersättigten Lösungen. Mit 2 Figuren im Text 482

Bücherschau.

Bülow, C., Eine neue Theorie chemischer Verbindungen 505
Pöschl, Prof. Dr. Viktor, Einführung in die Kolloidchemie 506
Ostwald, Wo., Die Welt der vernachlässigten Dimensionen 506
Eichwald, Dr. phil. E. und Dr. phil. A. Fodor, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie 507
Mecklenburg, Prof. Dr. Werner, Kurzes Lehrbuch der Chemie 508
Fajans, K., Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen 509
Keller, Rudolf, Neue Versuche über mikroskopischen Elektrizitätsnachweis 509
Auerbach, F., Das Wesen der Materie 510
Weinland, R., Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (Wernersche Koordinationslehre) in elementarer Darstellung 510
Kauffmann, Prof. Dr. H., Allgemeine und physikalische Chemie 511
Jäger, G., Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie 512
Ankündigung der Schriftleitung 512

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 4. Mai 1920.

Seite

Emil Kohlweiler, Konstitution und Konfiguration der Atome 513
E. Staechelin, Untersuchungen an Farbstoffketten. Mit 33 Figuren im Text . . 542
Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. I. Teil 592
L. Berényi, Prüfung der Polányischen Theorie der Adsorption. Mit 18 Figuren im Text 628
Otto Liesche, Graphische Darstellung chemischer Verbindungen und Reaktionen im Gibbsschen Dreieck. Mit 16 Figuren im Text 663
L. Smith, Die Bildungsweise der Chlorhydrine. III. Mitteilung: Temperatur und Isomerenbildung. Mit 1 Kurventafel 691
L. Smith, Über das β-Monochlorhydrin des Glycerins 723
R. Wegscheider, Über einige Formeln der Thermodynamik 739

Oxydation des Kaliumplumbits zu Plumbat mit Wechselstrom.

Von

Franz Jirsa.

Vorlaufender Bericht.

(Eingegangen am 4. 11. 18.)

I. Die Zubereitung des Kaliumplumbits mit Wechselstrom.

In Normal-Kalilauge wurden zwei Elektroden aus reinem Blei getaucht, das aus verkäuflichem Bleiacetat nach Stas' Methode[1]) zubereitet war; eine Elektrode hatte die Oberfläche = 1 qdm, die andere = 1 qcm; die kl[illegible]e Elektrode wurde auf die Weise aus der Flüssigkeit herausgezoge[illegible]ss bei der Einführung des Wechselsinusstromes von 49 Perioden einfach eine Elektrolyse, welche von Gasentwicklung auf den Elektroden und von Erwärmung der Lösung begleitet ist, entstand.

Die zweite Erscheinung, die in der Folge vorkam, war, dass die kleinere Elektrode zu zerstauben begann, indem sie in der Flüssigkeit eine schwarze Zone von sehr feinem Blei bildete.

Also eine Disgregationerscheinung, welche De la Rive[2]), Ruer[3]), bei der Elektrolyse von Schwefelsäure mit Wechselstrom auf Platinelektroden beobachteten. Wurde der Strom unterbrochen und die Flüssigkeit umgerührt, so löste sich augenblicklich das gesamte durch Zerstauben entstandene Blei zu einer ganz lauteren Lösung; wurde der Strom von neuem geschlossen und das Zerstauben fortgesetzt, so geschah es, dass das Blei sich nicht mehr auflöste und die Flüssigkeit eine schwarze Farbe erlangte; als sie 12 Stunden in Ruhe ge-

[1]) Bl. de l'acad. roy de Belg. **10**, 295.

[2]) Compt. rend. **4**, 835 (1837).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 235 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 81 (1903).

lassen wurde, setzte sie am Boden des Gefässes disgregiertes Blei teilweise als feinen Schlamm ab, teilweise als schwammartige grössere Flocken.

Die abgestandene Flüssigkeit wurde durch Filtration und Asbest ganz gereinigt und folgendermassen geprüft: ein Teil wurde auf einem Schüsselchen durch mässige Flamme erwärmt; nach längerer Zeit begannen sich gelbe Blättchen (tetragonales *PbO*) abzusondern, an wärmeren Stellen ein rotes Pulver (rhombisches *PbO*). Zu einem anderen Teile wurde Essigsäure zugetan; es entstand nur ein weisser Niederschlag, welcher im Überfluss der verdünnten Essigsäure ganz auflösbar war. Wieder ein anderer Teil wurde mit Gleichstrom zwischen Platinelektroden elektrolysiert; an der Anode sonderte sich braunschwarzes Bleisuperoxyd ab, an der Kathode schwammartiges Blei.

Daraus ist ersichtlich, dass die Lösung nur Kaliumplumbit enthält, und man kann somit sagen, dass bei der Elektrolyse von Kalilauge durch Wechselstrom zwischen Bleielektroden das Blei zweiwertig in die Lösung tritt. Auf diese Weise kann man aus Metallblei direkt Kaliumplumbit von bedeutender Bleikonzentration zubereiten, Kaliumplumbit frei von Plumbat, was mit Gleichstrom ohne Einhaltung gewisser, in der Praxis sehr schwieriger Bedingungen sich nicht erzielen lässt.

II. Oxydation von Plumbit zu Plumbat.

Die zubereitete Lösung von Plumbit versuchte ich mit Wechselstrom zu Plumbat zu oxydieren; das Faktum, dass Bleielektroden nur zweiwertige Ionen produzieren, schien mir überhaupt die Möglichkeit der Oxydation von Plumbit auszuschliessen; wirklich haben Versuche gezeigt, dass man nicht einmal durch sehr lange dauernde Elektrolyse Plumbit zwischen den Bleielektroden in Plumbat überführen kann. Nachdem ich Elektroden aus anderen Metallen angewandt hatte, fand ich, dass z. B. bei Palladiumelektroden eine sehr intensive Plumbatoxydation erfolgte, wogegen bei Elektroden aus Wismut keine Oxydation entstand, obzwar unter stabilen Bedingungen gearbeitet wurde, was die Intensität, Spannung, Temperatur, Elektrolysedauer anlangt, und in beiden Fällen dasselbe Plumbit elektrolysiert wurde. Ich schloss deshalb, dass für den Eintritt der Oxydation bei Elektrolyse mit Wechselstrom in erster Reihe das Material der benützten Elektroden entscheidend ist.

Aus den zahlreichen Versuchen, die ich durchgeführt, geht hervor,

dass die Oxydation von Plumbit zu Plumbat möglich ist zwischen Elektroden aus: *Cu*, *Ag*, *Au*, *Cd*, *Mg*, *Hg*, *Ni*, *Fe*, *Pt*, *Pd*.

Demgegenüber erzielte ich keine Oxydation, indem ich die Elektroden aus *Bi*, *Co*, *Sb*, T_L, *C* benützte, obzwar mit Lösungen von verschiedener Konzentration gearbeitet wurde, bei verschiedener Spannung und Intensität.

Wirklich also fungieren hier gewisse elektrochemische Verhältnisse, welche durch das Material der Elektroden gegeben sind, bestimmend für den Erfolg der Elektrolyse.

Den Einfluss des Elektrodenmaterials bei der Elektrolyse mit Wechselstrom konstatierten F. Pearcy und Ch. Couchet[1]); sie reduzierten mit Wechselstrom quantitativ die alkalischen Nitrate in Nitrite zwischen Elektroden aus *Cp*, *Zn*; keine Reduktion entstand aber bei Elektroden aus *Fe*, *Cu* oder *C*.

Es ist interessant, dass der Charakter der Elektrode auch darüber entscheidet, in welcher Form das Bleisuperoxyd sich bildet; elektrolysiert wurde z. B. Plumbit (nach Analyse enthielt es 40 g *KOH* und 4·5 g *PbO* in 1 Liter) zwischen Palladiumelektroden; nach einer kleinen Weile begann die Lösung gelb zu werden und es sonderte sich pomeranzgelbes Bleimetaplumbat ab; wurde dasselbe Plumbit unter denselben Bedingungen zwischen Nickelelektroden elektrolysiert, so bedeckten sie sich mit rotbraunem PbO_2 und in der Lösung schlug sich dieses als rotbraunes Pulver nieder; gelbes Plumbat bildete sich nicht.

Ähnlich wie Nickel verhält sich auch das Eisen, obzwar auch hier die Farbe des abgesonderten PbO_2 nicht ganz mit der Farbe des PbO_2 übereinstimmt, welches an den Nickelelektroden abgesondert wird, indem diese mehr in das Rötliche als Schwärzliche spielt. Bei manchen Metallen bedecken die Nebenreaktionen oder sekundären Prozesse gänzlich den eigentlichen Verlauf der Elektrolyse, so dass man nicht sagen kann, ob in dem Falle, dass jene Prozesse nicht wären, die Oxydation möglich sei oder nicht. Das gilt von *Zn*, *Sn*, *Al*, *Cr* und *Mn*. *Zn*, *Sn*, *Al* scheiden freiwillig sowohl aus Plumbit, wie aus Plumbat, das schwammartige Blei ab; dadurch wird die Bestimmung des Effektes bei der Elektrolyse mit Rücksicht auf das Blei problematisch. Wenn wir Kalilauge zwischen Chrom- oder Manganelektroden elektrolysieren, entsteht im ersten Falle Kaliumchromat, im zweiten Manganat; elektrolysieren wir Plumbit, so entsteht bei Chromelektroden Bleichromat, bei Manganelektroden Bleisuperoxyd,

[1]) Compt. rend. **138**, 361—362.

von dem man nicht sagen kann, ob es durch elektrolytische Oxydation entstanden ist, also primär, oder durch Wirkung von Manganat auf Plumbit, also sekundär. Damit soll nicht gesagt sein, dass nur in diesen Fällen die Plumbitoxydation unerreichbar ist; es wurde z. B. beim Palladium, Kupfer, Cadmium, also Elektroden, bei welchen die Oxydation möglich ist, bemerkt, dass sie unter gewissen Umständen nicht eintritt, ja sogar in Reduktion übergeht, und es scheidet sich schwammartiges Blei aus. In einigen Fällen entsteht die Oxydation und Reduktion gleichzeitig; es wurde z. B. Plumbit (40 g *KOH* und 4·5 g *Pb* pro 1 Liter) zwischen Elektroden aus Cadmium elektrolysiert; es wurde eine solche Stromintensität gewählt, dass sich das Gas auf den Elektroden nur gering entwickelte. Sogleich begann sich schwammartiges Blei zu bilden, das in Flocken abfiel (Saturnbaum), dabei bedeckten sich jedoch die Elektroden mit braunroten Schichten und später wurde in der Lösung durch Essigsäure das Bleisuperoxyd sichergestellt.

Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich auch bei den Eisenelektroden. Es wurde überhaupt beobachtet, dass darüber, ob die Plumbitoxydation entsteht oder nicht, in zweiter Reihe auch andere Faktoren entscheiden, wie die Laugenkonzentration, Bleikonzentration, sowie auch vielleicht die Dichte und die Stromspannung. Dadurch komplizieren sich die Verhältnisse auf den Elektroden bei der Plumbitelektrolyse mit Wechselstrom bedeutend.

Schliesslich bleibt noch folgendes zu erwähnen: Elektrolysieren wir die Lauge (mindestens normale) zwischen silbernen Elektroden, so erfolgt Disgregation und Schwarzwerden der Lösung erst nach längerer Zeit; wenn wir in derselben Lauge Bleioxyd lösen und bei derselben Intensität und Spannung elektrolysieren, so wird die Lösung beinahe augenblicklich schwarz; es unterstützen also die Ionen des zweiwertigen Bleies im alkalischen Mittel die Disgregation der Elektroden; dieselbe Erkenntnis wurde auch beim Golde gemacht.

III. Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden: dass bei der Kalilaugeelektrolyse mit Wechselstrom (49 Perioden) zwischen Bleielektroden das Blei zweiwertig in die Lösung eintritt; es entsteht einzig Kaliumplumbit.

2. Es ergab sich: dass bei der Kaliumplumbitelektrolyse mit Wechselstrom die Oxydation zu Plumbat möglich ist; es wurde konstatiert, dass darüber, ob die Oxydation überhaupt erfolgt oder nicht,

in erster Reihe das Material der benützten Elektroden entscheidet: die Oxydation kann auf den Elektroden *Cu*, *Ag*, *Au*, *Cd*, *Mg*, *Hg*, *Ni*, *Fe*, *Pt*, *Pd* entstehen. Die Oxydation wurde an den Elektroden aus *Pb*, *Bi*, *Co*, *Tl*, *C* nicht erreicht.

3. Es wurde festgestellt, dass der Charakter der Elektrode auch darüber entscheidet, was für ein Produkt sich durch die Oxydation bildet; unter denselben Verhältnissen entsteht bei den Palladiumelektroden gelbes Pb_2O_3, wogegen der Habitus des ausgeschiedenen Produktes bei Nickelelektroden oder eisernen von dunkler Farbe und pulverähnlich ist, keineswegs flockenartig wie bei Palladium.

4. Es wurden die Fälle sicher gestellt, wann die Nebenreaktionen und die sekundären Prozesse die Effektbestimmung der Elektrolyse mit Rücksicht auf das Blei unmöglich machen; so ist es bei *Zn*, *Sn*, *Al*, *Cr*, *Mn*.

5. Es wurde konstatiert, dass an den Elektroden, bei denen die Oxydation möglich ist, nicht immer die Oxydation eintreten muss; nach Umständen entsteht auch die Reduktion oder Reduktion und Oxydation gleichzeitig; es sind also noch weitere Bedingungen ausser den bestimmten Einflüssen des Elektrodenmaterials, welche nachträglich bestimmen, was für ein Prozess an den Elektroden vorgeht, und denen man Spezialaufmerksamkeit widmen muss; in dem Sinne zeigt sich die Notwendigkeit, das Studium auszudehnen.

6. Was die Disgregation anbelangt, wurde beobachtet, dass bei der Laugenelektrolyse zwischen Bleielektroden eine sehr mächtige Disgregation eintritt; beim Silber und Gold wurde der Einfluss des Bleies auf die Zerstäubung sichergestellt; in beiden Fällen wirkte die Bleianwesenheit als beschleunigender Faktor.

In Prag im März 1918 eingegangen.
Gearbeitet im Privatlaboratorium des Autors.

Beitrag zur Berechnung theoretischer Lösungswärmen.

Von

H. v. Steinwehr.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 19.)

In zahlreichen Fällen wird zur Auswertung thermodynamischer Formeln, in denen die Lösungswärme auftritt, die sogenannte theoretische oder fiktive Lösungswärme, d. h. die Wärmetönung benötigt, welche auftritt, wenn ein Mol Salz sich in einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung oder einer Lösung von bestimmter Konzentration auflöst. Eine direkte kalorimetrische Bestimmung dieser Grösse ist nicht ausführbar. Man ist daher auf Methoden angewiesen, welche unter Benutzung thermodynamischer Beziehungen diese Wärmetönung auf indirektem Wege zu ermitteln gestatten.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben E. Cohen und H. R. Bruins[1]) vier Verfahren angegeben, welche durch Messung geeignet gewählter galvanischer Kombinationen die Berechnung der theoretischen Lösungswärme ermöglichen. Diese vier Verfahren gliedern sich in zwei Gruppen, welche im Prinzip verschieden sind. Die erste Gruppe beruht darauf, dass die Wärmetönung der Überführung eines Mols Salz aus einer konzentrierten in eine verdünnte Lösung auf elektrischem Wege gemessen wird, während die Lösungswärme des Salzes bis zur Konzentration der verdünnten Lösung auf kalorimetrischem Wege bestimmt wird. Mittels dieser Verfahren ist es möglich die theoretische Lösungswärme beliebiger Salze, soweit sie sich in der erforderlichen Weise elektromotorisch wirksam machen lassen, zu ermitteln, ohne Rücksicht darauf, ob die untersuchten Salze Kristallwasser enthalten oder nicht. Der Nachteil dieser Methode liegt jedoch darin, dass zwei ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).

schiedenartige Messungen (die Bestimmung elektromotorischer Kräfte und kalorimetrische Messungen) von Energiebeträgen ausgeführt werden müssen.

In dieser Beziehung sind die beiden anderen Methoden (drittes und viertes Verfahren) den ersteren erheblich überlegen, da sie durch Messungen elektromotorischer Kräfte allein die fragliche Grösse zu bestimmen gestatten. Bei diesen beiden letzteren Verfahren werden zwei Ketten untersucht, die beide gesättigte Lösungen des fraglichen Salzes enthalten, die eine mit, die andere ohne festen Bodenkörper, und zwar werden bei dem dritten Verfahren die elektromotorischen Kräfte und ihre Temperaturkoeffizienten bestimmt, während bei dem vierten Verfahren die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration und der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ermittelt werden. Diese beiden letzteren Methoden sind bedeutend eleganter als die erstgenannten, haben aber den Nachteil, dass sie in der von den Verfassern mitgeteilten Form nur zur Bestimmung der fiktiven Lösungswärme wasserfreier Salze dienen können. Die Verfasser haben es leider versäumt auf diese Beschränkung ihrer letztgenannten Verfahren hinzuweisen. Es kann daher leicht die irrtümliche Auffassung Platz greifen, dass diese Formeln ohne weiteres auch die fiktive Lösungswärme kristallwasserhaltiger Salze ergeben.

Die von Cohen und Bruins gegebenen Formeln (3 und 4) sind bereits von W. Jaeger[1]) aufgestellt worden, der sie ausserdem auch bereits in der für Hydrate geltenden Form abgeleitet hat. Da jedoch die für Hydrate gültige Form nicht einwandfrei abgeleitet worden ist, so soll im folgenden die richtige Ableitung zugleich mit einer Anwendung auf das Westonsche Normalelement gegeben werden.

Um die Begriffe festzulegen, soll zunächst auf die Beziehungen zwischen den verschiedenen in Betracht kommenden Wärmetönungen näher eingegangen werden. Wir bezeichnen mit W_A die Wärmetönung, welche bei der Auflösung von a Molen Salz (Anhydrid) in b Molen Wasser entsteht, und mit Q_A die Wärmetönung, die bei der Auflösung von 1 Mol Anhydrid in $m = b/a$ Molen Wasser auftritt.

Dann ist zunächst

$$Q_A = f(m) \text{ und } W_A = a\,Q_A, \text{ d. h. } W_A = a f(m). \tag{1}$$

Da W_A eine homogene Funktion ersten Grades ist, so besteht weiter die Beziehung:

$$W_A = a \frac{\partial W_A}{\partial a} + b \frac{\partial W_A}{\partial b}. \tag{2}$$

[1]) Verh. d. Deutschen Physik. Ges. **3**, 48 (1901), siehe auch das Buch »Die Normalelemente« des gleichen Verfassers, bei W. Knapp, Halle a. S. 1902.

Da ferner

$$\frac{\partial W_A}{\partial b} = \frac{\partial (a \cdot Q_A)}{\partial b} = a \frac{\partial Q_A}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial b} = \frac{\partial Q_A}{\partial m} \tag{2b}$$

ist, so kann man die Gleichung (2) auch schreiben:

$$Q_A = \frac{\partial W_A}{\partial a} + m \frac{\partial Q_A}{\partial m}. \tag{3}$$

Es lässt sich leicht zeigen, dass für ein Hydrat die Formeln (2) und (3) die Gestalt annehmen:

$$W_H = a \frac{\partial W_H}{\partial a} + (b - ac) \frac{\partial W_H}{\partial b} \tag{2a}$$

und

$$Q_H = \frac{\partial W_H}{\partial a} + (m - c) \frac{\partial Q_H}{\partial m} \tag{3a}$$

worin c die Zahl der in einem Mol Hydrat gebundenen Wassermolekeln bedeutet. Der Term $\frac{\partial W_H}{\partial a}$ bedeutet die Wärmeentwicklung, die bei Auflösung von 1 Mol Hydrat in einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung oder einer Lösung von bestimmter Konzentration auftritt. Es ist dies die Wärmetönung, welche auch theoretische oder fiktive Lösungswärme genannt wird. Sie ergibt sich aus Formel (3a) zu

$$q' = \frac{\partial W_H}{\partial a} = Q_H - (m - c) \frac{\partial Q_H}{\partial m} \tag{4}$$

eine Gleichung, die bereits von Roozeboom[1]) mit Hilfe eines Kreisprozesses abgeleitet worden ist.

Da zwischen der Wärmetönung H (der Hydratationswärme) z. B. für den Vorgang

$$[CdSO_4] + {}^8/_3 (H_2O) = [CdSO_4, {}^8/_3 H_2O] + H^2),$$

der Lösungswärme des Hydrats Q_H und der des Anhydrids Q_A die Beziehung besteht:

$$Q_H + H = Q_A, \tag{5}$$

so hat man ausser der Gleichung (4) noch folgende Beziehungen für die theoretische Lösungswärme q', wenn man berücksichtigt, dass

$$\frac{\partial W_A}{\partial b} = \frac{\partial W_H}{\partial b}$$

ist:

$$Q_A - H - (m - c) \frac{\partial Q_A}{\partial m} = q' \tag{6}$$

---

[1]) Rec. des Trav. Chim. Pays-Bas 8, 122 (1889).

[2]) Eckige Klammern bedeuten feste, runde flüssige Substanzen.

und $$\frac{\partial W_A}{\partial a} - H + c\,\frac{\partial Q_A}{\partial m} = q'. \qquad (7)$$

Wir wollen nun die Vorgänge betrachten, die in je einem Elemente ohne und mit Bodenkörper auftreten, wenn dem Elemente ohne Bodenkörper Strom entnommen wird, während der gleiche Strom das Element mit Bodenkörper in der entgegengesetzten Richtung durchfliesst. Wir wählen als Beispiel das Westonsche Normalelement ohne und mit festem Hydrat $[CdSO_4, {}^8/_3\, H_2O]$, und benutzen die Gelegenheit alle in dem Elemente bei Stromdurchgang verlaufenden Prozesse im Zusammenhange zu beschreiben. Hierfür ist jedoch zunächst erforderlich die seinerzeit von Cohen[1]) zuerst klargestellten Vorgänge in der Lösung von verschiedenen Seiten zu betrachten.

Das bei dem Prozesse der Stromlieferung im Elemente mit Bodenkörper gebildete Anhydrid $[CdSO_4]$ reagiert nach Cohen mit der gesättigten Lösung des Hydrats nach folgender Gleichung:

$$[CdSO_4] + \frac{{}^8/_3}{m - {}^8/_3}\,(CdSO_4,\ mH_2O) = \frac{m}{m - {}^8/_3}\,[CdSO_4,\ {}^8/_3 H_2O],$$

wobei m die Anzahl Mole Wasser bedeuten, die mit 1 Mol Anhydrid zur gesättigten Lösung verbunden sind.

Cohen ermittelte die dieser Reaktion entsprechende Wärmetönung in der Weise, dass er sich jeden der in der obigen Gleichung auftretenden Körper in einer gleich grossen Menge Wasser aufgelöst dachte und die gefundenen Wärmemengen addierte. Für das Verständnis der sich hier abspielenden Vorgänge und besonders zur Erreichung des in dieser Untersuchung verfolgten Zieles ist es jedoch zweckmässig, auch noch andere Berechnungsmöglichkeiten ins Auge zu fassen. Man kann dabei in verschiedener Weise verfahren:

Einmal kann man sich die Menge $\frac{c}{m-c}$ Mole Lösung $(CdSO_4, mH_2O)$ von der Gesamtlösung abgesondert denken, und in dieser Menge die Vorgänge sich vollziehen lassen, welche bei Stromdurchgang auftreten. Sodann kann man sich die fraglichen Vorgänge auch in einer unbegrenzten Menge der gleichen Lösung abspielen lassen. Beide Methoden, welche zunächst zu anscheinend verschiedenen Ausdrücken führen, müssen das gleiche Resultat ergeben.

Wir sondern also zunächst $\frac{c}{m-c}$ Mole $(CdSO_4,\ mH_2O)$ (Lösung) ab und lassen 1. daraus $\frac{c}{m-c}$ Mole $[CdSO_4,\ cH_2O]$ (Hydrat) aus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 62 und 612 (1900).

scheiden. Die restierenden $c(H_2O)$ lassen wir mit dem vom Strom gebildeten 1 Mol $[CdSO_4]$ zu 1 Mol $[CdSO_4, cH_2O]$ zusammenkristallisieren. Die Summe dieser Vorgänge entspricht der Wärmetönung: $-\frac{c}{m-c} Q_H + H$, worin Q_H die integrale Lösungswärme bis zur Sättigung m und H die Hydratationswärme bedeuten.

Wir können aber auch 2. aus der erwähnten Menge Lösung zunächst $\frac{c}{m-c}$ Mole $[CdSO_4]$ (Anhydrid) auskristallisieren und dann die übrigbleibenden $\frac{cm}{m-c}$ Mole (H_2O) sich mit dem 1 Mol $[CdSO_4]$ und obigen $\frac{c}{m-c}$ Molen $[CdSO_4]$ zu $\frac{m}{m-c}$ Molen $[CdSO_4, cH_2O]$ vereinigen lassen. Die Wärmetönung ist $= \frac{m}{m-c} H - \frac{c}{m-c} Q_A$, worin Q_A die integrale Lösungswärme des Anhydrids bis zur Verdünnung m bedeutet. Berücksichtigt man, daß

$$H + Q_H = Q_A$$

ist, so ergibt sich ohne weiteres die Gleichheit der auf dem Wege 1. und 2. erhaltenen Wärmetönungen.

Lassen wir die Prozesse in einer unbegrenzten Menge Lösung vor sich gehen, so können wir sie ebenfalls auf zwei verschiedenen Wegen leiten, die wir mit 3. und 4. bezeichnen wollen. Wir lassen zunächst 3. $\frac{c}{m-c}$ Mole $[CdSO_4]$ sich ausscheiden und diese und das vom Strom gebildete 1 Mol $[CdSO_4]$ sich mit $\frac{mc}{m-c}$ Molen (H_2O), die wir gleichfalls der Lösung entnommen haben, zu $\frac{m}{m-c}$ Molen $[CdSO_4, cH_2O]$ vereinigen. Die Summe dieser 3 Wärmetönungen ist

$$= -\frac{c}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial a} - \frac{mc}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial b} + \frac{m}{m-c} H.$$

Wir können aber auch 4. aus einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung zunächst c Mole (H_2O) sich ausscheiden lassen und diese sich mit dem von dem elektrochemischen Prozesse herrührenden 1 Mol $[CdSO_4]$ zu 1 Mol Hydrat $[CdSO_4, cH_2O]$ vereinigen lassen, und schliesslich aus der Lösung noch $\frac{c}{m-c}$ Mole $[CdSO_4, cH_2O]$ auskristallisieren lassen. Die Summe dieser 3 Wärmetönungen ist

$$= -c\frac{\partial W_H}{\partial b} + H - \frac{c}{m-c}\frac{\partial W_H}{\partial a}.$$

Auch die unter 3. und 4. gefundenen Summen der Wärmetönungen müssen einander und dem bei 1. und 2. erhaltenen gleich sein; mit Berücksichtigung der Formeln (2) bis (7) sieht man sofort, dass alle 4 Ausdrücke ineinander überführbar sind. Es können also, je nach dem, was für Beobachtungsmaterial vorliegt, ausser auf dem von Cohen gegebenen Wege, auf eine der hier im vorstehenden entwickelten Weisen die Vorgänge in der Lösung bei Elementen mit Hydraten als Bodenkörper berechnet werden.

Im Prinzip stimmt der Weg, den W. Jaeger[1]) zur Berechnung dieser Vorgänge vorgeschlagen hat, mit dem unter 3. aufgeführten überein, nur hat er, wie ein Vergleich der Formeln ohne weiteres zeigt, vergessen, das Glied $-\frac{mc}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial b}$, d. h. die negative differentielle Verdünnungswärme mit in Ansatz zu bringen, die weder prinzipiell noch praktisch zu vernachlässigen ist. Dass er trotzdem für die Differenz der Gesamtenergien von Element ohne und mit Boden-

Element ohne Hydrat (Entladung)	Gleichung	Wärmetönung
1. $\frac{n}{n-d}$ Mole festes Amalgam $[Cd, dHg]$ trennen sich in $\frac{n}{n-d}$ Mole $[Cd]$ und $\frac{nd}{n-d}$ Mole (Hg).	$\frac{n}{n-d}[Cd, dHg] = \frac{n}{n-d}[Cd] + \frac{nd}{n-d}(Hg)$	$-\frac{n}{n-d}Q_{Am}$
2. Von diesen $\frac{n}{n-d}$ Molen $[Cd]$ vereinigen sich $\frac{d}{n-d}$ Mole mit obigen $\frac{nd}{n-d}$ Molen (Hg) zu $\frac{d}{n-d}$ Molen flüssigen Amalgams.	$\frac{d}{n-d}[Cd] + \frac{nd}{n-d}(Hg) = \frac{d}{n-d}(Cd, nHg)$	$+\frac{d}{n-d}Q''_{Am}$
3. Aus diesen Prozessen bleibt 1 Mol $[Cd]$ übrig, das mit 1 Mol $[Hg_2SO_4]$ unter Bildung von $[CdSO_4]$ und 2 Molen $[Hg]$ reagiert.	$[Cd] + [Hg_2SO_4] = [CdSO_4] + 2(Hg)$	$+B$
4. Das bei diesem Vorgange gebildete Mol Anhydrid $[CdSO_4]$ löst sich in einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung ohne Bodenkörper auf.	$[CdSO_4] + \infty(CdSO_4, mH_2O) = \infty(CdSO_4, mH_2O)$	$+\frac{\partial W_A}{\partial a}$

[1]) Loc. cit.

(Fortsetzung.)

Element mit Hydrat (Ladung)	Gleichung	Wärmetönung
1. $\frac{m}{m-c}$ Mole des Hydrats $[CdSO_4, cH_2O]$ trennen sich in $\frac{m}{m-c}$ Mole Anhydrid $[CdSO_4]$ und $\frac{mc}{m-c}$ Mole (H_2O).	$\frac{m}{m-c}[CdSO_4, cH_2O] = \frac{m}{m-c}[CdSO_4] + \frac{mc}{m-c}(H_2O)$	$-\frac{m}{m-c}H$
2. Diese $\frac{mc}{m-c}$ Mole (H_2O) lösen sich in einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung.	$\frac{mc}{m-c}(H_2O) + \infty(CdSO_4, mH_2O) = \infty(CdSO_4, mH_2O)$	$+\frac{mc}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial b}$
3. Von den unter 1. entstandenen $\frac{m}{m-c}$ Molen $[CdSO_4]$ lösen sich $\frac{c}{m-c}$ Mole $[CdSO_4]$ in einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung.	$\frac{c}{m-c}[CdSO_4] + \infty(CdSO_4, mH_2O) = \infty(CdSO_4, mH_2O)$	$+\frac{c}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial a}$
4. Das restierende Mol $[CdSO_4]$ reagiert mit 2 Molen (Hg) zu metallischem $[Cd]$ und Merkurosulfat.	$[CdSO_4] + 2(Hg) = [Cd] + [Hg_2SO_4]$	$-B$
5. $\frac{d}{n-d}$ Mole flüssiges Amalgam spalten sich in $\frac{d}{n-d}$ Mole $[Cd]$ und $\frac{nd}{n-d}$ Mole (Hg).	$\frac{d}{n-d}(Cd, nHg) = \frac{d}{n-d}[Cd] + \frac{nd}{n-d}(Hg)$	$-\frac{d}{n-d}Q'_{Am}$
6. Diese $\frac{nd}{n-d}$ Mole (Hg) reagieren mit $\frac{n}{n-d}$ Molen $[Cd]$ unter Bildung des festen Amalgams.	$\frac{nd}{n-d}(Hg) + \frac{n}{n-d}[Cd] = \frac{n}{n-d}[Cd, dHg]$	$+\frac{n}{n-d}Q'_{Am}$

körper den richtigen Ausdruck findet, rührt daher, dass er für die theoretische Lösungswärme in der hier gewählten Bezeichnungsweise die Differenz $\frac{\partial W_A}{\partial a} - H$ setzt, während, wie eingangs gezeigt wurde, dafür der Ausdruck $\frac{\partial W_A}{\partial a} - H + c\frac{\partial W_A}{\partial b}$ zu setzen ist.

Nunmehr gehen wir zur Darstellung aller sowohl im Elemente ohne wie mit Hydrat verlaufenden Vorgänge über, die in Form einer Tabelle (S. 11 u. 12) angeordnet sind.

Diese Reaktionen lassen sich der besseren Übersicht wegen für jedes der beiden Elemente in 3 Gleichungen zusammenfassen.

A. Element ohne Hydrat (stromliefernd).

1. $\frac{n}{n-d}[Cd,\ dHg] = [Cd] + \frac{d}{n-d}(Cd,\ nHg) - \frac{n}{n-d} Q'_{Am} + \frac{d}{n-d} Q''_{Am}.$
2. $[Cd] + [Hg_2SO_4] = [CdSO_4] + 2(Hg) + B.$
3. $[CdSO_4] + \infty (CdSO_4,\ mH_2O) = \infty (CdSO_4,\ mH_2O) + \frac{\partial W_A}{\partial a}.$

B. Element mit Hydrat (umgekehrte Stromrichtung).

1. $\frac{m}{m-c}[CdSO_4,\ cH_2O] + \infty (CdSO_4,\ mH_2O) = [CdSO_4] + \infty (CdSO_4,\ mH_2O) - \frac{m}{m-c} H + \frac{mc}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial b} + \frac{c}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial a}.$
2. $[CdSO_4] + 2(Hg) = [Cd] + [Hg_2SO_4] - B.$
3. $[Cd] + \frac{d}{n-d}(Cd,\ nHg) = \frac{n}{n-d}[Cd,\ dHg] + \frac{n}{n-d} Q'_{Am} - \frac{d}{n-d} Q''_{Am}.$

Die Differenz des Elements ohne Hydrat — Element mit Hydrat wird hiernach:

$$+\frac{\partial W_A}{\partial a} - \frac{m}{m-c} H + \frac{mc}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial b} + \frac{c}{m-c}\frac{\partial W_A}{\partial a} = -\frac{m}{m-c}\left(H - c\frac{\partial W_A}{\partial b} - \frac{\partial W_A}{\partial a}\right).$$

Der Klammerausdruck $H - c\frac{\partial W_A}{\partial b} - \frac{\partial W_A}{\partial a}$ ist, wie wir bereits sahen, gleich der negativ genommenen theoretischen Lösungswärme q'. Es ist also die Differenz der beiden Elemente $= \frac{m}{m-c} q'$.

Da nicht, wie Cohen und Bruins angeben, q' sondern $\frac{m}{m-c} q'$ gleich der Differenz der Wärmetönungen zweier Elemente ohne und mit Bodenkörper ist, wenn letzterer ein Hydrat ist, so folgt, dass man die Differenz der auf elektrischem Wege gemessenen Gesamtenergien noch mit dem Faktor $\frac{m-c}{m}$ multiplizieren muss, um die theoretische Lösungswärme zu erhalten.

Die vollständige Formel für die theoretische Lösungswärme lautet hiernach für den 3. Fall von Cohen und Bruins

$$q' = \frac{m-c}{m} T\left[\frac{dE'}{dT} - \frac{dE''}{dT}\right] 46105 \text{ cal.},$$

worin $\frac{dE'}{dT}$ und $\frac{dE''}{dT}$ die Temperaturkoeffizienten des Elements mit bzw. ohne Bodenkörper bezeichnen.

Beachtet man, dass:

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{dE''}{dT} + \frac{\partial E}{\partial m}\frac{dm}{dT},$$

ist, so ergibt sich für den 4. Fall der beiden Verfasser:

$$q' = \frac{m-c}{m} T \frac{\partial E}{\partial m}\frac{dm}{dT}\ 46105 \text{ cal.}$$

Aus der Formel für die theoretische Lösungswärme kann man einen Ausdruck für den Temperaturkoeffizienten dieser Wärmetönung ableiten. Cohen und Bruins differenzieren zu diesem Zwecke ihre Formel:

$$q' = T\left[\frac{dE'}{dT} - \frac{dE''}{dT}\right] 46105 \text{ cal.}$$

und finden:

$$\frac{dq'}{dT} = \left[T\left(\frac{d^2E'}{dT^2} - \frac{d^2E''}{dT^2}\right) + \frac{dE'}{dT} - \frac{dE''}{dT}\right] 46105 \text{ cal./Grad.}$$

Dass dieses Verfahren nicht zulässig ist, erhellt ohne weiteres, wenn man beachtet, dass der ursprüngliche Ausdruck für q' lautet:

$$q' = \left[\left(E'' - T\frac{dE''}{dT}\right) - \left(E' - T\frac{dE'}{dT}\right)\right] 46105,$$

worin $E'' - E' = 0$ ist und deshalb fortfällt. Es ist aber damit nicht zugleich $\frac{dE''}{dT} - \frac{dE'}{dT} = 0$ zu setzen, so dass man den Ausdruck, welcher E'' und E' enthält, und nicht den erstgenannten differentieren muss. Führt man diese Operation aus, so findet man für den Temperaturkoeffizienten des Anhydrids:

$$\frac{dq'}{dT} = T\left[\frac{d^2E'}{dT^2} - \frac{d^2E''}{dT^2}\right] 46105 \text{ cal./Grad.}$$

Für ein Hydrat hingegen lautet die Formel:

$$\frac{dq'}{dT} = \left[\frac{c}{m^2} T\left(\frac{dE'}{dT} - \frac{dE''}{dT}\right)\frac{dm}{dT} + \frac{m-c}{m} T\left(\frac{d^2E'}{dT^2} - \frac{d^2E''}{dT^2}\right)\right] 46105 \text{ cal./Grad.}$$

Der Ausdruck für das Hydrat geht in den für das Anhydrid über wenn $c = 0$ gesetzt wird, d. h. in dem Falle eines wasserfreien Salzes.

Für das Westonsche Element mit Bodenkörper und das gleiche Element ohne Bodenkörper mit bei 4° gesättigter Lösung liegen so eingehende Untersuchungen vor, dass wir für das darin benutzte Hydrat ohne weiteres die theoretische Lösungswärme bei 4° berechnen können.

Der von Cohen öfters erhobene Einwand der Ungültigkeit der bisher aufgestellten Temperaturformeln unterhalb einer gewissen, von dem Prozentgehalte des Amalgams abhängigen Temperatur ist hinfällig, weil offenbar in allen untersuchten Fällen die Reaktion im Amalgam so langsam verlief, dass man es bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen mit einem Zweiphasensystem zu tun hatte. Anderenfalls hätte man bei der Temperatur, bei der das Amalgam nur noch eine Phase bildet, einen Knick in der Kurve der E. M. K. finden müssen, und der Verlauf der letzteren hätte sich nicht mit der in allen Fällen gefundenen glänzenden Übereinstimmung durch die von verschiedenen Seiten aufgestellten Formeln darstellen lassen. Ohne Zweifel gelten die besagten Formeln auch im metastabilen Gebiete, so lange das Amalgam als Zweiphasensystem erhalten bleibt.

Vorausgeschickt sei, dass das Element bei 4° sich in der Nähe und zwar oberhalb des Minimums der Löslichkeit des Hydrats befindet, und dass deshalb der Temperaturkoeffizient derselben noch positiv aber sehr klein sein muss. Hieraus folgt, dass die Berechnung der Lösungswärme einen kleinen und negativen Betrag ergeben muss.

Nach den Messungen von Mylius[1]) und Funk sollte das Minimum der Löslichkeit bei etwa 4° liegen. Wäre das zutreffend, so müsste die Lösungswärme bei dieser Temperatur $= 0$ gefunden werden. Da diese Messungen jedoch nicht genau genug sind, um den fraglichen Punkt scharf genug bestimmen zu können, so ist auf diesen Wert kein Gewicht zu legen.

Nimmt man an, dass das Minimum der Löslichkeit mit dem Maximum der E. M. K. zusammenfällt, was zutrifft, wenn die E. M. K. des Elements ohne Bodenkörper von der Temperatur unabhängig oder linear abhängig ist, so lässt sich dies Minimum mit Hilfe der Temperaturformel der E. M. K. berechnen.

Die Wolffsche Formel:

---

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **30**, 824 (1897).

$$E_t = E_{20} - 4{,}075 \times 10^{-5}(t-20) - 9{,}444 \cdot 10^{-7}(t-20)^2 + 9{,}8 \times 10^{-9}(t-20)^3$$

ergibt hierfür $+2{,}94°$.

Die Formeln von Jaeger und Wachsmuth, sowie die von Smith

$$E_t = E_{20} - 3{,}8 \times 10^{-5}(t-20) - 6{,}5 \times 10^{-7}(t-20)^2$$

und

$$E_t = E_{17} - 3{,}45 \times 10^{-5}(t-17) - 6{,}6 \times 10^{-7}(t-17)^2$$

ergeben als Temperatur des Maximums der E.M.K. $-9{,}1°$ bis $-9{,}2°$.

Die Formel von Wolff liefert jedenfalls einen ganz unrichtigen Wert für das Löslichkeitsminimum, aber auch die Berechnungsweise aus den Formeln von Jaeger und Smith ist, abgesehen von der oben angegebenen Beschränkung deshalb unsicher, weil die Formeln aus Beobachtungen abgeleitet sind, welche nicht unerheblich über der Temperatur des Maximums der E.M.K. liegen, so dass eine weitgehende Extrapolation vorgenommen werden muss, die vielleicht nicht ganz einwandfrei ist.

Das sicherste bleibt also eine direkte Aufnahme der Löslichkeitskurve bis unter den Punkt des Löslichkeitsminimums herunter. Um diesen Punkt zu bestimmen, haben Cohen und Wolters[1]) die Löslichkeit des Kadmiumsulfathydrats bei $-3°$, $-6°$, $-9°$ und $-12°$ gemessen und leiten aus diesen 4 Messungen das Minimum bei ungefähr $-9°$ ab. Bei der geringen Anzahl sich so wenig unterscheidender Beobachtungen ist diese Schätzung mit einer Unsicherheit behaftet, die sich vermeiden lässt, wenn man noch die älteren Bestimmungen von Cohen und Kohnstamm[2]), zwischen 0° und 13°, sowie die des Verfassers[3]) zwischen 13,7° und 25° zu Hilfe nimmt und sie mit den vier neuen Bestimmungen von Cohen und Wolters kombiniert. Eine Ausgleichungsrechnung ergibt dann folgende Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Hydrats, wenn m die Anzahl Mole Wasser bedeutet, die in der Lösung auf 1 Mol Anhydrid kommen:

$$m = 15{,}3203 - 3{,}698 \times 10^{-3}\, t - 2{,}547 \times 10^{-4}\, t^2.$$

Aus dieser Formel ergibt sich das Minimum der Löslichkeit bei $-7{,}3°$. Da, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte durchweg

---

[1]) Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam **26**, 797 (1917).
[2]) Wied. Ann. **65**, 344 (1898).
[3]) Ann. d. Phys. [4] **9**, 1046 (1902).

eine ausgezeichnete ist, so kann dieser Weg das Löslichkeitsminimum zu bestimmen, wohl als hinreichend sicher angesehen werden.

Es befindet sich somit das Element bei $+4°$ nur etwa um $11°$ oberhalb des Minimums, so dass die oben aufgestellten Forderungen, dass die theoretische Lösungswärme des Hydrats bei $+4°$ klein sein und negatives Vorzeichen besitzen muss, erfüllt sein müssen.

Löslichkeit des Hydrats $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$ in Wasser.

t (°C.)	m beob.	m ber.	Diff. (beob.-ber.)	t (°C.)	m beob.	m ber.	Diff. (beob.-ber.)
−12	15,326	15,328	−0,002	+11,5	15,243	15,244	−0,001
−9	15,338	15,333	+0,005	+13	15,223	15,229	−0,006
−6	15,331	15,333	−0,002	+13,70	15,219	15,222	−0,003
−3	15,315	15,329	−0,014	+15,00	15,207	15,207	0
0	15,327	15,320	+0,007	+16,00	15,195	15,196	−0,001
+5	15,301	15,295	+0,006	+16,96	15,179	15,184	−0,005
+7	15,295	15,282	+0,013	+18,00	15,167	15,173	−0,006
+9	15,261	15,266	−0,005	+19,00	15,153	15,158	−0,005
				+25,00	15,070	15,079	−0,009

Zur Berechnung der Anderung der Gesamtenergie des Westonschen Elements mit und ohne Bodenkörper mit Hilfe der bekannten Helmholtzschen Gleichung stehen uns die 3 erwähnten Formeln für die Abhängigkeit der E. M. K. von der Temperatur zur Verfügung. Da nach der Wolffschen Formel das Minimum der Löslichkeit bei etwa $+3°$ liegt, während es nach der von Jaeger und Wachsmuth sowie der von Smith sich bei etwa $-9°$ befindet, so ist von vornherein zu erwarten, dass der aus der ersteren Formel berechnete Wert für die theoretische Lösungswärme dem Nullwert näher kommt, als der sich aus der letzteren ergebende. Beide Werte müssen jedoch negativ austallen, da die Minimumtemperatur für beide unterhalb $4°$ liegt. Da jedoch die Jaegersche und die Smithsche Formel dieses Minimum sehr nahe richtig darstellen, so ist anzunehmen, dass die von ihnen gelieferten Werte für die theoretische Lösungswärme den Tatsachen besser entsprechen, als der Wert, welchen die Wolffsche Formel gibt.

Bezeichnen wir mit E' und U' die E. M. K. und die Änderung der Gesamtenergie für das Element mit Bodenkörper, mit E'' und U'' die gleichen Grössen für das Element ohne Bodenkörper, so ist:

$$U' = E' - T\frac{dE'}{dT} \qquad U'' = E'' - T\frac{dE''}{dT}.$$

Am Sättigungspunkte, also in diesem Falle bei $+4°$ ist $E' = E''$, während $\frac{dE''}{dT} = 0$ ist, da bekanntlich das bei 4° gesättigte Element keinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Wir erhalten also für die Differenz der Gesamtenergie der Elemente ohne und mit Bodenkörper den Ausdruck:

$$U'' - U' = T \frac{dE'}{dT}.$$

Dieser Ausdruck ist aber gleich der mit dem Faktor $\frac{m}{m-c}$ multiplizierten theoretischen Lösungswärme des Salzes $CdSO_4, {}^8/_3 H_2O$. Es ergibt sich also

$$q' = \frac{m-c}{m} T \frac{dE'}{dT} 46105 \text{ cal.}$$

Für $T \frac{dE'}{dT}$ berechnet sich für $+4°$ nach der Formel von

1. Wolff: $-38{,}52$ cal.
2. Jaeger u. Wachsmuth: $-219{,}7$ cal.
3. Smith: $-221{,}45$ cal.

Aus der oben gegebenen Löslichkeitsformel berechnet sich für $+4°$ m zu 15,301, so dass wir für $\frac{m-c}{m}$ den Wert

$$\frac{15{,}301 - 2{,}667}{15{,}301} = 0{,}8257$$

erhalten. Wir finden also:

$q' = -\ 31{,}81$ cal. (Wolff).
$q' = -\ 181{,}41$ „ (Jaeger u. Wachsmuth).
$q' = -\ 182{,}85$ „ (Smith).

Aus dem bereits angeführten Grunde kann es nicht zweifelhaft sein, dass der zweite und dritte Wert den Tatsachen besser entsprechen, als der erste. Kombinieren wir mit dem aus der Jaegerschen Formel berechneten Werte den von mir[1]) auf kalorimetrischem Wege für 18° gefundenen Wert von -967 cal. und den aus der Löslichkeitsformel für $-7{,}3°$ gefundenen Nullwert der Lösungswärme, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

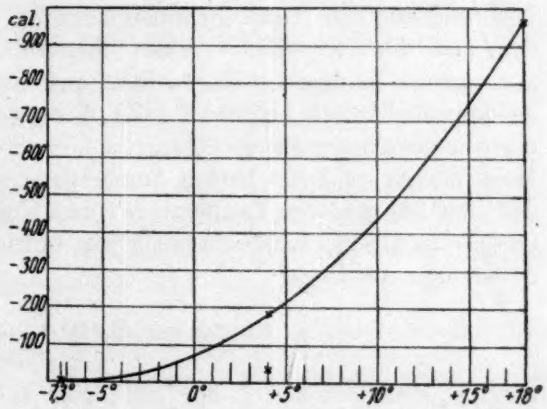
$-7{,}3°$	0	cal.
$+4°$	$-181{,}4$	„
$+18°$	-967	„

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 245 (1914).

Diese drei Punkte können, wenn sie auch auf ganz verschiedenen Wegen gewonnen wurden, doch wohl als sicher genug bestimmt angesehen werden, dass man durch sie eine Kurve hindurchlegen kann. Bestimmt man die Konstanten einer quadratischen Interpolationsformel, so erhält man folgende Gleichung:

$$q' = -70{,}95 - 21{,}28\,t - 1{,}584\,t^2 \text{ cal.}$$

Die durch diese Interpolationsgleichung dargestellte Kurve ist in der folgenden Figur wiedergegeben. Man gewinnt aus ihrem Verlauf den Eindruck, dass die Tangente an die Kurve etwa im Punkte des Nullwerts der Wärmetönung (— 7,3°) der Abszissenachse parallel läuft. Die Berechnung aus der obigen Formel ergibt diesen Punkt bei — 6,7°, also sehr nahe zusammenfallend mit dem Nullwert der Wärmetönung. Die thermodynamischen Formeln verlangen indes, dass bei der Temperatur des Löslichkeitsmaximums oder -minimums die Wärmetönung von negativen zu positiven Werten bzw. von positiven zu negativen Werten übergeht. Diese unzweifelhafte Tatsache lässt sich mit dem oben dargestellten Verlauf der Wärmetönung nur dann in Einklang bringen, wenn die Kurve an der Stelle des Nullwerts einen Wendepunkt besitzt. Eine Entscheidung darüber, ob dies tatsächlich der Fall ist, lässt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht fällen.



Den Temperaturkoeffizienten der theoretischen Lösungswärme des Kadmiumsulfathydrats hatte ich bereits früher[1]) für die Stelle bei 18° aus den spezifischen Wärmen der reagierenden Substanzen zu —63,15 cal. pro Grad berechnet. Die obige Formel gibt für diesen Punkt den Wert von — 78,3 cal. pro Grad. Wenn man die Unsicherheit berücksichtigt, die der Berechnung aus den spezifischen Wärmen anhaftet, so kann die Übereinstimmung als zufriedenstellend angesehen werden.

[1]) Loc. cit. S. 245.

Für die theoretische Lösungswärme lässt sich noch ein anderer Ausdruck angeben, der aus anderen Daten diese Grösse sowie die Differenz der Gesamtenergien zweier Elemente mit und ohne Bodenkörper zu berechnen erlaubt.

Wir sahen, dass die fragliche Differenz

$$= \frac{m}{m-c} \frac{\partial W_H}{\partial a} = \frac{m}{m-c} q'$$

zu setzen ist, und die Aufgabe läuft darauf hinaus, q' aus anderen Daten als den bisher gebrauchten zu berechnen. Nach dem Vorgange von Helmholtz kann man den Unterschied der freien Energie von Lösungen aus den Dampfdruckunterschieden derselben berechnen, indem man die erforderliche Anzahl Mole Wasser aus der einen Lösung zur anderen hinüberdestillieren lässt und die aus diesem Prozesse zu gewinnende Arbeit berechnet. Zu diesem Zwecke lassen wir aus einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung ohne Bodenkörper $m - c$ Mole Wasser zu 1 Mol Hydrat hinüberdestillieren, und finden so, indem wir bei niederen Temperaturen und konzentrierten Lösungen die Gasgesetze als für Wasserdampf gültig annehmen, für die maximale Arbeit den Ausdruck:

$$A = (m - c) RT ln \frac{p'}{p} = 0,$$

wenn p' den Dampfdruck der gesättigten Lösung ohne Bodenkörper und p den Dampfdruck der infolge des Destillierens sich bildenden gesättigten Lösung bezeichnen. Da $p' = p$ ist, so ist diese Arbeit $= 0$. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass das Element mit und ohne Bodenkörper bei der Temperatur der Sättigung die gleiche E. M. K. besitzen.

Um mit Hilfe der so berechneten maximalen Arbeit die Änderung der Gesamtenergie bei der Auflösung von 1 Mol Hydrat in einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung zu finden, benutzen wir den bekannten Helmholtzschen Satz

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

worin U die Änderung der Gesamtenergie bei der Auflösung bedeutet. Bei der Bildung von $\frac{dA}{dT}$ ist zu beachten, dass p' nur von der Temperatur, p aber ausserdem von der Verdünnung abhängig ist. Es ist also:

$$\frac{dA}{dT} = (m-c)RT\left[\frac{\partial lnp'}{\partial T} - \frac{\partial lnp}{\partial m}\frac{dm}{dT} - \frac{\partial lnp}{\partial T}\right]$$
$$+ RTln\frac{p'}{p} + (m-c)Rln\frac{p'}{p}.$$

Da letztere beide Ausdrücke $= 0$ sind, und $\frac{\partial lnp'}{\partial T} = \frac{\partial lnp}{\partial T}$ ist, so finden wir für

$$U = A - T\frac{dA}{dT} = (m-c)RT^2\frac{\partial lnp}{\partial m}\frac{dm}{dT} = \frac{q'}{C},$$

wo C den Umrechnungsfaktor für die verschiedenen Energiearten auf beiden Seiten der Gleichung bedeutet. Die Differenz der Gesamtenergien der Elemente ohne und mit Hydrat als Bodenkörper berechnet sich hiernach zu

$$\ddot{U}'' - \ddot{U}' = mRT^2\frac{\partial lnp}{\partial m}\frac{dm}{dT}.$$

Eine einfache Überlegung zeigt, dass der gleiche Ausdruck für Elemente mit Anhydriden als Bodenkörper gelten muss, nur dass sich in diesem Falle m auf die Verdünnung der gesättigten Lösung des Anhydrids bezieht. Ferner sieht man ohne weiteres, dass, wenn $\frac{dm}{dT} = 0$ wird, d. h. bei der Temperatur eines Löslichkeitsmaximums oder -minimums auch die theoretische Lösungswärme und damit die Differenz der Elemente mit und ohne Bodenkörper $= 0$ werden müssen.

Zusammenfassung.

1. In der vorstehenden Untersuchung wird gezeigt, dass ein Teil der von Cohen und Bruins gegebenen Berechnungsweisen der theoretischen Lösungswärme, und zwar gerade die beiden von den Verfassern als die wichtigsten bezeichneten nur für Anhydride gelten.

2. Die für Hydrate gültige Form, die ebenso wie die für Anhydride geltende bereits vor langer Zeit von W. Jaeger, allerdings nicht einwandfrei, hergeleitet wurde, wird nochmals abgeleitet, und als Beispiel die theoretische Lösungswärme des $CdSO_4, {}^8/_3 H_2O$ für 4° berechnet.

3. Es wird gezeigt, dass die von Cohen und Bruins für den Temperaturkoeffizienten der theoretischen Lösungswärme gegebene Formel unrichtig ist, und die für das Hydrat und das Anhydrid geltenden Ausdrücke werden abgeleitet.

4. Aus dem für 4° C. ermittelten Werte sowie aus zwei auf anderen Wegen bei — 7,3° und 18° gewonnenen Bestimmungen wurde der wahrscheinliche Verlauf der theoretischen Lösungswärme des Kadmiumsulfathydrats mit der Temperatur berechnet.

5. Zum Schlusse wurde gezeigt, dass mit Hilfe einer Modifikation der Kirchhoffschen Formel für die Lösungswärme sich sowohl die theoretische Lösungswärme als der Unterschied der Gesamtenergien von Elementen mit und ohne Bodenkörper berechnen lässt, wenn man die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks der Lösung von dem Grade der Verdünnung sowie den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Salzes kennt. Diese Formel gilt sowohl für Anhydride wie für Hydrate.

Anhang.

Zusatz, meine Veröffentlichung „Über die theoretische Lösungswärme des Hydrats $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$ und die E. K. des Westonschen Normalelements" betreffend[1]).

In der vorstehend genannten Arbeit habe ich unter anderem den Temperaturkoeffizienten der Änderung der Gesamtenergie des Westonschen Normalelements mit Bodenkörper berechnet. Ich benutzte dazu die von mir abgeleiteten Formeln für die Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme und der theoretischen Lösungswärme. Die Art und Weise, in der die hierfür geltenden Ausdrücke auf die Vorgänge im Element angewendet wurden, bedarf einer Ergänzung, die im folgenden gegeben werden soll.

Der Temperaturkoeffizient der Verdünnungswärme ist $= \frac{\partial \frac{\partial Q_H}{\partial m}}{\partial T}$, während für den Prozess im Elemente

$$-c\frac{d\frac{\partial Q_H}{\partial m}}{dT} = -c\frac{\partial^2 Q_H}{\partial m^2}\frac{dm}{dT} - c\frac{\partial \frac{\partial Q_H}{\partial m}}{\partial T}$$

zu setzen ist, da in diesem Falle die Konzentration der Lösung mit der Temperatur veränderlich ist.

Der zweite Term, der für die Vorgänge im Element gebraucht wird, ist der negativ zu nehmende Temperaturkoeffizient der mit $\frac{c}{(m-c)}$ multiplizierten theoretischen Lösungswärme. In der Formel für den Temperaturkoeffizienten der theoretischen Lösungswärme ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914).

zwar die Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur bereits berücksichtigt, das gleiche muss aber auch für den Faktor $\frac{c}{(m-c)}$ geschehen, so dass nicht zu setzen ist: $-\frac{c}{m-c}\frac{dq'}{dT}$ sondern:

$$-\frac{d\frac{c}{m-c}q'}{dT} = \frac{c}{(m-c)^2}q'\frac{dm}{dT} + \frac{c}{m-c}\left((m-c)\frac{\partial^2 Q_H}{\partial m^2}\frac{dm}{dT} - \frac{\partial q'}{\partial T}\right).$$

Setzt man für $d\frac{\partial Q_H}{\partial m}$ und $\frac{\partial q'}{\partial T}$ die entsprechenden Summen der spez. Wärmen ein, so erhält man:

$$-\frac{cd\frac{\partial Q_H}{\partial m}}{dT} - \frac{d\frac{c}{m-c}q'}{dT} = -c\frac{\partial^2 Q_H}{\partial m^2}\frac{dm}{dT} - c(s\cdot\mu)_w + cs_L\mu_w$$

$$+ cM\frac{\partial s_L}{\partial m} + \frac{c}{(m-c)^2}q'\frac{dm}{dT} + c\frac{\partial^2 Q_H}{\partial m^2}\frac{dm}{dT} - \frac{c}{m-c}(s\cdot\mu)_S$$

$$+ \frac{c}{m-c}s_L\mu_S - cM\frac{\partial s_L}{\partial m} = \frac{c}{(m-c)^2}q'\frac{dm}{dT} - c(s\cdot\mu)_w$$

$$+ cs_L\mu_w - \frac{c}{m-c}(s\cdot\mu)_S + \frac{c}{m-c}s_L\mu_S.$$

Vereinigt man diesen Ausdruck mit dem Temperaturkoeffizienten für den der übrigen Vorgänge im Element, nämlich für die Reaktion:

$$[Cd] + [Hg_2SO_4] + c(H_2O) = 2(Hg) + [CdSO_4, cH_2O] + Q_0,$$

$$\frac{dQ_0}{dT} = (s\cdot\mu)_{Cd} + (s\cdot\mu)_{Hg_2SO_4} + c(s\cdot\mu)_w - 2(s\cdot\mu)_{Hg} - (s\cdot\mu)_S,$$

so erhält man als endgültige Formel für den Temperaturkoeffizienten der Änderung der Gesamtenergie des Elements:

$$\frac{dQ_0}{dT} - c\frac{d\frac{\partial Q_H}{\partial m}}{dT} - \frac{d\frac{c}{m-c}q'}{dT} = (s\cdot\mu)_{Cd} + (s\cdot\mu)_{Hg_2SO_4} - 2(s\cdot\mu)_{Hg}$$

$$- \frac{m}{m-c}(s\cdot\mu)_S + \frac{c}{m-c}[(m-c)\mu_w + \mu_S]s_L$$

$$+ \frac{c}{(m-c)^2}q'\frac{dm}{dT}.$$

Die Vereinfachung der Formel rührt daher, dass in den veränderten Ausgangsgleichungen einige Glieder mit verschiedenem Vorzeichen doppelt auftreten und sich auf diese Weise fortheben, während andere sich zusammenfassen lassen.

Das numerische Resultat wird durch diese Änderungen nur in unerheblicher Weise beeinflusst. Doch soll hierauf zunächst nicht näher eingegangen werden, da, wie es scheint, die fremden Untersuchungen entnommenen experimentellen Daten zum Teil einer Nachprüfung bedürfen.

Die während der Dauer von vier Jahren geleistete militärische Dienstpflicht hat mich verhindert, früher auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Adsorption als Molekularerscheinung.

Von

Nikolai Schilow und Lidie Lepin.

Mitteilung I.

Autoreferat[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16.[6. 19.)

Inhalt.

I. Vorbemerkungen.
II. Untersuchungsmethoden.
A) Adsorbens. B) Versuchsbedingungen. C) Anfangskonzentration der Versuchslösungen. D) Darstellungsweise der Ergebnisse.
III. Verschiedene Arten der Elektrolyten-Adsorptions-Isothermen.
VI. Vergleich der Adsorption der Elektrolyte in äquinormalen Lösungen.
A) Die Reihenfolge der Kationen und Anionen nach ihrer Adsorbierbarkeit geordnet. B) Besprechung der Ergebnisse. C) Theoretisches.
V. Adsorption aus Gemischen von Elektrolyten mit gleichnamigen Ionen.
VI. Adsorption und Lösungsmittel.
A) Versuche mit reinen Lösungsmitteln. B) Adsorption aus Lösungsmittelgemischen.
VII. Adsorbierbarkeit als eine allgemeine Eigenschaft der Stoffe.
Schlüsse und Ergebnisse.

I. Vorbemerkungen.

Diese Arbeit hat nicht den Zweck, die Frage über die Adsorption historisch oder kritisch zusammenzufassen, sondern ist ausschliesslich als experimentelle Studie zu betrachten. Um jedoch die Darlegung

[1]) Die Abhandlung soll in extenso in den Mitteilungen der Physiko-chemischen Lomonossoff-Gesellschaft erscheinen. Die experimentelle Arbeit über die Adsorption durch die Kohle hat der eine von uns (S.), als Leiter des Kriegs-Feld-Gasschutz-Laboratorium, angefangen. Die Arbeit wird zurzeit im Laboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau fortgesetzt. In der vorliegenden ersten Mitteilung wird vorläufig nur ein Teil des experimentellen Materials ausschliesslich über die Adsorption von Elektrolyten veröffentlicht. Das übrige Material, auch die Adsorption von Gasen durch Kohle betreffend, gelangt zur Publikation in den nächsten Mitteilungen.

des Tatsachenmaterials zu erleichtern, schien es uns zweckmässig, einige Gedanken als Grundlinie festzulegen. Dieselben können später eventuell verworfen oder abgeändert werden, doch ohne die Versuchsergebnisse in irgendwelcher Weise zu beeinträchtigen.

Diese Grundgedanken sind die folgenden:

1. Die Adsorptionsgleichgewichte sind nicht als rein dynamische Endzustände aufzufassen, sondern stellen vielmehr stationäre Zustände dar, die durch starke Unterschiede der relativen Geschwindigkeit der einander folgenden Stadien des Gesamtadsorptionsvorganges bedingt werden. Eine vollständige Umkehrbarkeit der Adsorptionserscheinungen ist nur bei unendlich langen Zeitintervallen möglich. Es werden sogar für endliche Zeiten verschiedene Störungen und Komplikationen beobachtet, die das Ausbleiben der vollständigen Umkehrbarkeit hervorrufen können und dadurch den Vorgang irreversibel machen. Praktisch kann man jedoch diese stationären Zustände anstatt der Endzustände als Charakteristikum der Adsorptionserscheinungen benutzen, besonders wenn die Geschwindigkeitsunterschiede der unmittelbar aufeinander folgenden Stadien des Gesamtprozesses scharf genug auftreten.

2. Dem komplizierten Zeitverlaufe der Adsorptionserscheinungen entspricht auch eine komplizierte Verteilung des adsorbierten Stoffes im Adsorbens, indem nicht nur die oberflächlichen, sondern auch die inneren Schichten desselben an der Adsorption mehr oder weniger teilnehmen. Die Adsorptionsvorgänge erscheinen somit in Bezug auf Zeit und Raum symmetrisch und es spielen dabei die Diffussionsprozesse eine wichtige Rolle.

3. Nach dem obengesagten sind die Adsorptionserscheinungen zu kompliziert und mannigfaltig, um sich in einer einzigen Formel mit wenigen Konstanten darstellen zu lassen. Eine mathematische Behandlung der einzelnen Fälle ist wohl möglich und berechtigt, doch haben diese Formeln (die bekannte Adsorptionsgleichung inbegriffen) nur eine beschränkte Gültigkeit und können im allgemeinen nicht als eine rationelle Darstellung der gesamten Erscheinungen gelten, weil sie die Tatsachen zu schematisch und einseitig darstellen.

Gestützt auf diese Überlegungen haben wir es vorgezogen, unsere experimentellen Ergebnisse und Zahlen unmittelbar miteinander zu vergleichen, ohne dieselben nach verschiedenen Formeln umzurechnen. Wir haben uns in der Tat auf das erste die Aufgabe gestellt, die Adsorption der Elektrolyte qualitativ zu erforschen und womöglich einen vollständigen experimentellen Überblick dieser Erscheinungen zu bekommen.

Wir haben daher vorläufig keine mathematische Behandlung ins Auge gefasst.

II. Untersuchungsmethoden.

A) Adsorbens.

Als Adsorbens haben wir ausschliesslich die Holzkohle benutzt, welche bei hoher Temperatur durch eine Behandlung mit überhitztem Dampf „aktiviert" und nachher bis zu ein Millimeter Korngröße zerkleinert wurde. Während des Krieges wurde diese Kohle mit gutem Erfolg als Gasschutzmittel angewandt. Die aktivierte Kohle läßt sich nicht ohne weiteres für die exakten Adsorptionsversuche, besonders über die Elektrolyte benutzen, weil sie ziemlich viel Asche, welche durch Wasser ausgelaugt wird, enthält. Um die Asche möglichst zu entfernen, hat man die Kohle während 2—3 Tage in Berührung mit einer konzentrierten Salzsäure (1:1) stehen lassen, nachher sorgfältig mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-ionen-Reaktion gewaschen und zum Schluss die erhaltene Masse sehr stark geglüht. Nach 2—3maliger Behandlung geben auch verschiedene Kohleportionen (allerdings aus ein und derselben Ofenbeschickung stammend) gut reproduzierbare Zahlen, die auch durch weitere wiederholte Behandlung derselben Art nicht mehr geändert werden (s. Tabelle 1).

In dieser, wie auch in folgenden Tabellen bedeutet: C_1 die Anfangs-, C_2 die Endkonzentration der Versuchslösung, A_n die adsorbierte Menge (wegen Umrechnen auf genau 2 g von Kohle ist A_n nicht immer gleich der Differenz von C_1 und C_2, die Abweichungen sind aber meistens unbedeutend). Die letzte Spalte gibt das Verhältnis: $\frac{A_n \times 100}{C_1}$ d. i. das Verhältnis der adsorbierten Menge zu der Anfangskonzentration der Lösung.

Tabelle 1.

Adsorption von HCl $^1/_{40}$-norm.	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
Eine Behandlung der Kohle	23·90	13·90	10·10	42·3
Zwei Behandlungen der Kohle	24·60	15·00	9·30	37·9
Drei „ „ „	24·60	16·80	7·70	31·3
Vier „ „ „	24·80	16·00	8·65	34·9
Fünf „ „ „	24·80	16·50	8·00	32·4

Jeder einzelne Versuch wurde mindestens zweimal ausgeführt, so dass alle unsere Zahlen ein arithmetisches Mittel von zwei oder mehr Beobachtungen darstellen. Die einzelnen Beobachtungen stimmen gewöhnlich miteinander sehr gut überein.

Die Adsorptionseigenschaften jeder neuen Portion der Kohle wurden durch drei unabhängige Messungen kontrolliert, nämlich durch Adsorption von Salzsäure, Ätzkali und Jodkadmium; die Wahl dieser Stoffe, als Kontrollsubstanzen, wird erst später verständlich. Die Tabelle 2 gibt eine Vorstellung über die Reproduzierbarkeit der Zahlen.

Tabelle 2.

Versuchssubst.	Kohleportion	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
A. HCl $^1/_{40}$-norm.	I	23·9	14·7	9·00	37·6
	III	24·8	16·1	8·70	35·1
	IV	24·8	16·0	8·80	35·5
	VI	24·9	16·9	8·00	32·1
	VII	25·0	16·4	8·60	34·4
B. KOH $^1/_{40}$-norm.	III	25·75	7·47	18·00	70·0
	IV	25·75	7·10	18·60	72·3
	VI	26·00	8·20	17·90	69·0
	VII	25·40	7·15	18·20	71·80
C. H_2SO_4 $^1/_{40}$-norm.	I	25·00	14·70	11·05	44·2
	III	25·75	14·40	11·35	44·2
	IV	25·00	13·90	11·10	44·5
D. $CuCl_2$ $^1/_{40}$-norm.	I	26·20	15·20	11·00	42·0
	III	25·05	14·50	10·45	41·8
	IV	24·75	14·70	10·05	42·4
E. CdJ_2 $^1/_{40}$-norm.	I	25·00	3·30	21·70	87·0
	III	25·00	3·70	21·30	85·3
	IV	24·80	3·50	21·30	86·0
	V	24·80	3·00	21·80	88·0
	VI	25·00	2·80	22·00	88·5
	VII	24·80	2·00	22·70	91·5

Die von uns benutzte Kohle ist gewiss nicht als absolut reines, sondern nur als relativ konstantes Material zu betrachten. Jede starke Abweichung in der Vorbehandlung der Kohle hat eine Änderung ihrer Eigenschaften zur Folge. Die Kohle bleibt aber, wie gesagt, bei wiederholter Behandlung derselben Art unverändert. Überhaupt lässt es sich vermuten, dass bei jeder Behandlung der Kohle, welche eine relativ kurze Zeit dauert, nur die oberflächlichen Schichten angegriffen und von ihrem Aschengehalte befreit werden. Um tiefer in die Kohle eindringen zu können, wäre eine lange Zeit oder ein energisch diffundierendes Einwirkungsmittel notwendig. Da allerdings alle unsere Versuche eine kürzere Zeit, als die Vorbehandlung der Kohle, dauern und mit viel verdünnteren Lösungen vorgenommen werden, so werden gewiss bei den Versuchen nicht tiefere Schichten angegriffen, als bei der

Vorbereitung. Man kann daher annehmen, dass die Schichten, welche bei den Versuchen eine Hauptrolle spielen, ziemlich von Beimengungen frei sind und nur Spuren von Salzsäure enthalten, die aus der Waschflüssigkeit stammen und fest adsorbiert sind. Diese ganze adsorbierte Säure lässt sich nicht ohne weiteres mit reinem Wasser ausspülen, sie erscheint aber sofort in merklichen Mengen als Cl'-ion in der Lösung, wenn die Kohle mit einer alkalischen Lösung in Berührung kommt. Es genügt sogar eine Ammoniak- oder Pyridinlösung, um Cl'-ionen aus der Kohle auszulaugen, was allerdings gegen eine chemische Bindung der Säure im Inneren der Kohle spricht, weil eine chemische Umsetzung von diesen schwachen Basen mit den eventuell aus der Asche gebildeten Chloriden der Alkalimetalle unwahrscheinlich wäre. Dagegen liesse sich das Erscheinen des Cl'-ions sehr leicht durch die Annahme erklären, dass das erste bei Ammoniakwirkung entstehende Salz im Vergleich mit der freien Salzsäure schwach adsobiert und daher ausgelangt wird.

Die Tatsache, dass weder die natürlichen Beimengungen, noch die letzten Spuren der Waschsubstanzen vollständig aus der Kohle entfernt werden können, hat bekanntlich zur Annahme geführt: es sei die Kohle überhaupt nicht als Adsorbens bei den exakten Versuchen zu gebrauchen. Wir halten das Gegenteil für richtig. Es sind in der Tat viele Andeutungen dafür vorhanden, dass nur in solchen Fällen eine starke Adsorption stattfindet, wenn chemische Kräfte zum Vorschein kommen können. Ein Körper, welcher absolut neutral ist oder chemisch inaktiv ist, kann auch keine energische Adsorptionswirkung ausüben.

Es scheinen überhaupt zwei Bedingungen für eine starke Adsorption notwendig zu sein: eine differenzierte Struktur des Adsorbens und eine gewisse chemische Affinität der beiden an der Erscheinung sich beteiligenden Stoffe. Aus der Tabelle 3 ist es leicht ersichtlich, dass allein die animalische und Pflanzenkohle stark adsorptionsfähig sind, dagegen andere Arten der Kohle, die keine Struktur besitzen und keine chemisch tätige Substanzen enthalten, auch keine Adsorptionswirkungen ausüben können. Damit ist aber jedenfalls noch nicht gesagt, dass der adsorbierte Stoff vollständig und unmittelbar chemisch von der Kohle selbst oder von deren Beimengungen gebunden worden wäre; es liegt viel mehr die Vermutung nahe, dass dieselben Kräfte, welche eine chemische Reaktion zur Folge haben können, auch in den Adsorptionserscheinungen eine wichtige Rolle spielen, ohne sofort eine typisch-chemische Reaktion hervorzurufen (vgl. weiter unten).

Tabelle 3.

Adsorption von CdJ_2 $^1/_{40}$-norm. durch	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
Aktivierte Kohle	25·00	3·30	21·70	87·0
Kohle aus Zucker	25·00	24·50	0·50	2·0
Kohle aus Oxalsäure	25·00	24·60	0·40	2·0
Kohle aus Kokosnuss	25·00	25·00	0·00	0·0
Animalische Kohle	25·00	9·20	15·80	63·2

Der Gebrauch der Kohle als Adsorbens verlangt allerdings eine sorgfältig identische Behandlung und Vorbereitung derselben, sowie auch genau die gleichen Versuchsbedingungen, gibt aber dann, wie oben gesagt, vollständig reproduzierbare Zahlen. Wir haben ausserdem alle Messungen, die unmittelbar zu vergleichen waren, mit einer und derselben Kohleportion und sonst in gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt und mit Kontrollversuchen verglichen.

B) Versuchsbedingungen.

Da die Temperatur nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Adsorption der Elektrolyte ausübt, so haben wir alle Versuche bei Zimmertemperatur ohne Thermostat ausgeführt. Wir waren dazu um so mehr berechtigt, da jeder einzelne Versuch nur 20 Minuten dauerte. Diese kurze Zeit, allerdings unter fortwährendem Umschütteln, genügt vollständig, um den ersten stationären Zustand der Adsorptionserscheinungen zu erreichen. Dagegen erfolgen die weiteren Änderungen dieses Zustandes, falls sie sich überhaupt für endliche Zeiten beobachten lassen, langsam genug, um keine merkliche Ungenauigkeit der Messungen hervorzurufen.

Für jeden Versuch, wenn nicht anders angegeben, wurden 2 g Kohle und 25 ccm Lösung benützt. Die Kohle wurde ungefähr in der nötigen Menge, schnell (in Betracht ihrer Hygroskopie), aber genau abgewogen und nachher die Versuchsergebnisse auf 2 g des Adsorbens umgerechnet (für die kleinen Differenzen, die dabei in Frage kommen, ist es wohl zulässig, die Wirkung der Kohle proportional ihrem Gewichte zu setzen).

Die adsorbierten Mengen lassen sich aus dem Vergleich der Anfangs- und der Endkonzentration der Lösung, welche beide durch Titration bestimmt wurden, leicht berechnen. Man hat, wenn es nötig war, verschieden konzentrierte Titrationsflüssigkeiten und verschiedene Volumina der Proben von der Versuchslösung, welche eventuell vorher mit Wasser verdünnt wurde, gebraucht, aber sämtliche Ergebnisse sind der Übersichtlichkeit wegen auf $^1/_{40}$-norm. Konzentration umgerechnet, wodurch

die grossen Zahlen der Tabellen bedingt werden, welche auf den ersten Blick befremdend erscheinen könnten.

C. Anfangskonzentration der Versuchslösungen.

Soll ein und derselbe Stoff serienweise in verschiedenen Konzentrationen zur Untersuchung gelangen, so werden die Anfangskonzentrationen der Lösung durch den Versuchszweck selbst bestimmt und ändern sich dabei von Fall zu Fall. Dagegen wurden beim Vergleich der Adsorption von verschiedenen Stoffen in vergleichbaren Versuchsbedingungen die letzteren ein für alle Mal im voraus festgestellt.

Gewöhnlich werden die Adsorptionsversuche mit stark konzentrierten Lösungen vorgenommen, weil in diesem Falle die Adsorption ihrem Grenzwerte oder dem Sättigungszustande sich nähert. Zwar sind diese Bedingungen für die Adsorptionserscheinungen massgebend, es können jedoch auch andere in Frage kommen. In der Tat sind die Verhältnisse bei den Adsorptionserscheinungen denjenigen sehr ähnlich, welche etwa bei einer bimolekularen Reaktion oder bei einem Gleichgewichte zweiter Ordnung (z. B. einer hydrolytischen Spaltung eines Stoffes) vorliegen. Will man nämlich eine solche Reaktion bis zum vollständigen Verbrauch des einen der Komponenten vorschreiten lassen, so muss man einen Überschuss des anderen anwenden, doch können dabei Störungen und Nebenreaktionen auftreten. Ebenso wird der Grenzwert der Adsorption erst beim Überschuss des adsorbierenden Stoffes erreicht und dabei können auch Störungen und komplizierte molekulare Einflüsse in der flüssigen, sowie besonders in der festen Phase sich geltend machen, wie es überhaupt in konzentrierten Lösungen öfters der Fall ist. Dagegen ist beim Gebrauch der verdünnten Lösungen die Kohle so zu sagen im Überschuss vorhanden, weil die Adsorption weit vor einer vollständigen Sättigung der festen Phase stehen bleibt. Man kann daher vermuten, dass in diesem Falle der resultierende stationäre Zustand in seinen Eigenschaften (nicht in den absoluten Werten) einem wahren Gleichgewichtszustande, welcher frei von Störungen sich einstellt, sehr nahe kommt. Es kommen auch andere Betrachtungen dazu, die den Isothermenverlauf betreffen und im nächsten Abschnitt zur Besprechung gelangen. Es ist schliesslich die praktische Seite der Frage auch sehr wichtig: beim Gebrauch der starken Lösungen sind nämlich die adsorbierten Mengen im Vergleich mit der Gesamtkonzentration gewöhnlich sehr klein und dadurch werden die Zahlenwerte, als Differenzen von je zwei relativ grossen Beiträgen, unsicher. Dagegen drückt sich in verdünnten Lösungen die Adsorption durch relativ grosse Zahlen

aus. Aus allen diesen Gründen haben wir alle Versuche, welche nicht bei verschiedenen Konzentrationen eines und desselben Stoffes serienweise angestellt wurden, in verdünnten Lösungen einer bestimmten Konzentration ausgeführt. Praktisch haben wir die $^1/_{40}$-norm. Konzentration als sehr passend für unsere Versuche gefunden.

D. Darstellungsweise der Ergebnisse.

Wenn die Adsorption an und für sich studiert und der Endzustand als wahres Gleichgewicht betrachtet wird, so werden gewöhnlich die adsorbierten Mengen durch das Verhältnis der Endkonzentration des Versuchsstoffes in der flüssigen und in der festen Phase ausgedrückt.

Wir haben uns dagegen die Aufgabe gestellt, die Adsorption von chemischer Seite in möglichst weiten Grenzen zu untersuchen, d. i. die Adsorption von verschiedenen Stoffen ceteris paribus zu vergleichen. Die Art und Weise, in welcher die Ergebnisse in diesem Falle ausgedrückt werden, hat eigentlich keine prinzipielle Bedeutung, und es kommt nur die praktische Frage der Übersichtlichkeit in Betracht. Wir haben daher entweder unmittelbar die absoluten Beträge der Adsorption, welche in genau den gleichen Versuchsbedingungen beobachtet wurden, oder die Verhältnisse dieser Beträge zu der Anfangskonzentration der Lösung verglichen. Dadurch werden die Zahlen anschaulicher, als nach irgend einer Adsorptionsgleichung umgerechnet.

Es muss noch betont werden, dass unsere Zahlen eigentlich den Differenzen der Adsorption des Wassers selbst und der gelösten Substanzen entsprechen. Da aber die Versuchsstoffe in äquinormalen verdünnten Lösungen zum Vergleich kommen, so braucht der Einfluss des Lösungswassers, als konstanter Faktor betrachtet, nicht in Rechnung gezogen werden, ebensowenig auch diejenigen Spuren von Wasser, welche beim Glühen von der Kohle adsorbiert bleiben oder erst beim Aufbewahren derselben als Feuchtigkeit hineindringen. Diese Spuren können vernachlässigt werden.

III. Verschiedene Arten der Elektrolyten-Adsorptionsisothermen.

In seinen bahnbrechenden Arbeiten über die Adsorption an den kristallinischen Flächen hat R. Marc eine Klassifikation der verschiedenen Adsorptionsisothermen, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Mengen von der Konzentration der Lösung darstellen, gegeben. Für den Fall der Adsorption der Elektrolyten soll diese Klassifikation nach unserer Meinung etwas abgeändert werden. Wir nehmen, wie auch R. Marc es tut, drei verschiedene Arten der betreffenden Isothermen an.

1. Die Isotherme verläuft nach einer parabolischen Kurve, die einem Grenzwerte sich allmählich nähert, indem sie in eine praktisch gerade Linie, parallel zur Abszissenachse verlaufend, übergeht (s. Fig. 1).

Auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen der Versuchslösungen, auf der Ordinatenachse die adsorbierten Mengen in relativen beliebigen Einheiten eingetragen.

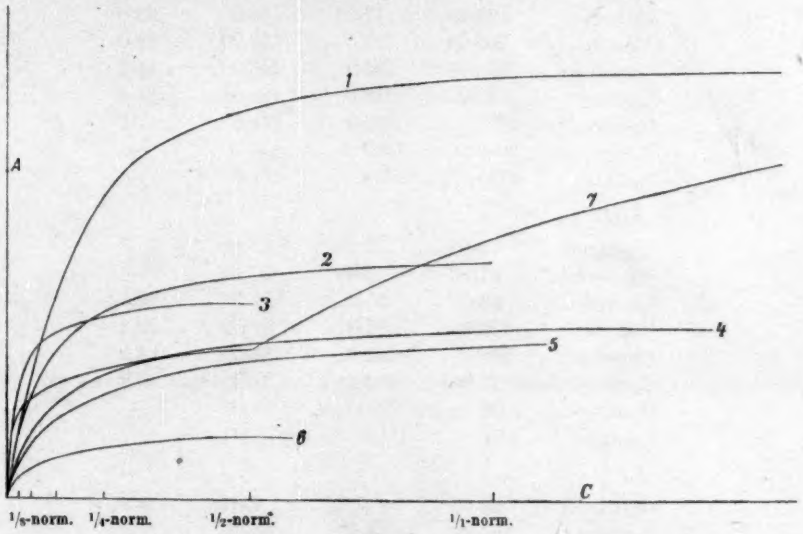


Fig. 1.

Die Kurve 1 gibt die Adsorptionsisotherme von CdJ_2, für diese Kurve ist die Ordinateneinheit zweimal kleiner gewählt, als für die übrigen Kurven.

„ „ 2 . . . die Isotherme von CdJ_2 in CH_3OH
„ „ 3 . . . „ „ KOH „ C_2H_5OH
„ „ 4 . . . „ „ KOH „ Wasser
„ „ 5 . . . „ „ KJ „ „
„ „ 6 . . . „ „ UrO_2Cl_2 „ „
„ „ 7 . . . „ „ $CuCl_2$ „ „

Ob die Isotherme der üblichen Adsorptionsgleichung mehr oder weniger entspricht oder andere Gleichungen dieselbe streckenweise ausdrücken oder endlich keine mathemathische Formel den Gesamtverlauf der Kurve darstellen kann, hat nach unserer Meinung keine prinzipielle Bedeutung, da auch keiner der vorgeschlagenen Formeln, als einer wirklich rationellen, eine allgemeine Gültigkeit zugeschrieben werden kann.

Der betreffenden Art der Isothermen entspricht die Adsorption der meisten Elektrolyten (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C}$
A) CdJ_2				
$^1/_{40}$-norm.	24·80	3·00	21·50	86·8
$^1/_{20}$-norm.	50·00	6·85	43·70	87·5
$^1/_{10}$-norm.	99·85	20·50	80·50	80·5
$^1/_8$-norm.	125·60	32·85	94·00	74·8
$^1/_5$-norm.	198·75	77·50	123·0	62·0
$^1/_4$-norm.	250·00	117.0	132·00	53·0
$^1/_3$-norm.	330·00	184·0	146.0	44·3
$^1/_2$-norm.	496·0	338·0	158·0	31·8
$^1/_1$-norm.	1001	830·0	171·5	17·1
$^2/_1$-norm.	2010	1840	170·0	—
$^4/_1$-norm.	4010	3840	171·0	—
B) *KOH*				
$^1/_{64}$-norm.	15·65	3·25	12·40	79·2
$^1/_{32}$-norm.	31·50	10·80	20·70	65·8
$^1/_{16}$-norm.	63·00	38·2	24·70	39·3
$^1/_8$-norm.	122·5	95·0	27·50	22·4
$^1/_4$-norm.	252·5	220·0	31·60	12·5
$^1/_2$-norm.	504·0	469·4	34·90	6·9
$^1/_1$-norm.	1010	975·0	35·40	—
$^2/_1$-norm.	2015	1980	35·00	—
C) *KJ*				
$^1/_{40}$-norm.	24·70	17·75	7·00	28·3
$^1/_8$-norm.	125·6	111·25	14·35	11·4
$^1/_2$-norm.	503·0	476·10	26·90	5·35
$^1/_1$-norm.	990·0	957·5	32·5	3·3
$^2/_1$-norm.	1992	1960·5	31·5	—
D) UrO_2Cl_2				
$^1/_{80}$-norm.	13·10	7·5	5·50	42·0
$^1/_{40}$-norm.	21·90	15·5	6·40	29·0
$^1/_{10}$-norm.	99·0	90·25	8·75	8·8
$^1/_5$-norm.	202·7	192·6	10·00	4·9
$^1/_2$-norm.	497·0	487·0	9·90	—

2. Die Isotherme erreicht keinen Grenzwert bei endlichen Zeiten. Die betreffende Kurve geht in eine gekrümmte Strecke, in eine flache Linie über, welche einen Winkel mit den beiden Koordinatenachsen bildet (s. Fig. 2).

Diese Art der Isotherme entspricht der Adsorption von Säuren und von Stoffen, welche stark adsorbiert werden und vermutlich auf die Kohle selbst oder deren Beimengungen chemisch einwirken können. Die hierher gehörigen Fälle sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

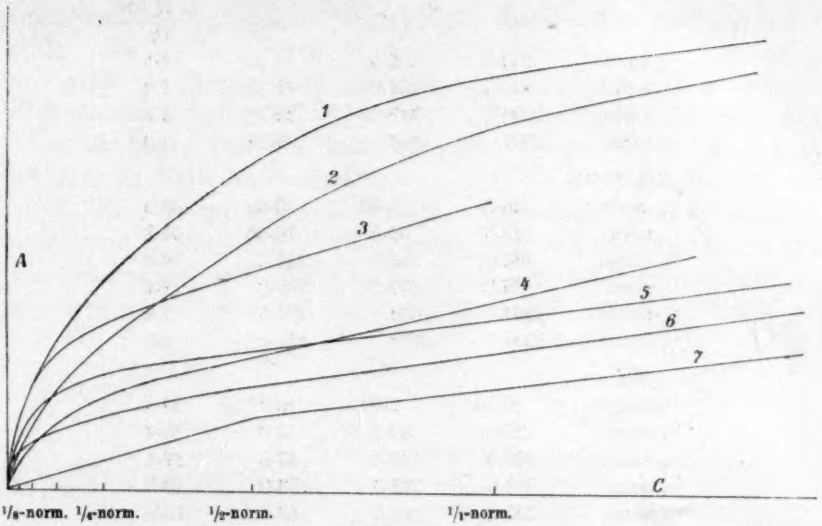


Fig. 2.

Die Kurve 1. Isotherme der Essigsäure. Der Ordinateninhalt ist zweimal kleiner als bei den anderen Kurven.

" " 2. " von $AgNO_3$.
" " 3. " " $CuCl_2 + KlC$.
" " 4. " " $CuCl_2 + HCl$.
" " 5. " " H_2SO_4.
" " 6. " " HCl.
" " 7. " " CH_3COOH in C_2H_5OH.

Tabelle 5.

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
A) H_2SO_4				
1/80-norm.	13·0	4·5	8·35	63·0
1/40-norm.	25·75	14·7	11·05	43·0
1/20-norm.	51·6	36·35	15·25	30·0
1/10-norm.	101·05	82·0	19·05	18·8
1/5-norm.	202·5	178·7	23·8	11·7
1/2-norm.	502·5	472·0	30·0	6·0
1/1-norm.	1003	967	36·2	3·6
2/1-norm.	2002	1953	48·2	2·4
4/1-norm.	4056	3990	71·0	1·7
8/1-norm.	8060	7960	99·5	1·2
B) HCl				
1/80-norm.	12·30	5·15	7·05	52·3
1/40-norm.	24·9	16·0	8·70	35·4
1/16-norm.	63·4	52·6	10·65	16·8

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
$^1/_4$-norm.	250·5	235·0	15·20	6·1
$^1/_2$-norm.	505·5	484·0	21·50	4·2
$^1/_1$-norm.	1000	970·7	29·3	2·9
$^2/_1$-norm.	2007	1968	39·25	1·9
C) CH_3COOH				
$^1/_{40}$-norm.	25·3	3·90	20·65	82·0
$^1/_8$-norm.	129·3	53·0	76·50	55·2
$^1/_2$-norm.	496·0	355·0	141·0	28·4
$^1/_1$-norm.	985·0	817·0	169·0	17·1
$^2/_1$-norm.	2004	1802	191·5	9·6
$^4/_1$-norm.	4006	3792	214·0	5·3
D) $AgNO_3$				
$^1/_{40}$-norm.	25·35	2·60	22·75	89·5
$^1/_8$-norm.	126·3	80·7	46·0	36·4
$^1/_4$-norm.	246·0	178·5	67·5	27·4
$^1/_2$-norm.	502·0	399·0	103·0	20·5
$^1/_1$-norm.	990·0	840·0	149·5	15·1
$^2/_1$-norm.	2050·0	1871·0	179·0	8·7
E) $CuCl_2 + KCl$				
$CuCl_2\,^1/_8 + KCl\,^1/_2$	123·2	91·0	32·25	26·2
„ $^1/_2$ + „	503·0	458·0	44·75	8·9
„ $^1/_1$ + „	1002·0	942·5	59·25	5·9
F) $CuCl_2 + HCl$				
$CuCl_2\,^1/_{64} + HCl\,^1/_{40}$	15·80	11·30	4·50	28·5
„ $^1/_{32}$ + „	30·75	23·65	7·10	23·1
„ $^1/_{16}$ + „	63·0	52·0	11·10	17·6
„ $^1/_8$ + „	124·0	109·5	15·4	12·4
„ $^1/_4$ + „	247·0	225·7	21·3	8·6
„ $^1/_2$ + „	490·0	462·8	28·0	5·7
„ $^1/_1$ + „	977·5	938·0	39·0	3·9
„ $^2/_1$ + „	1940	1877	63·2	3·2
G) $CuCl_2$				
$^1/_{40}$-norm.	25·0	15·25	9·75	39·0
$^1/_{16}$-norm.	63·5	47·25	16·25	25·6
$^1/_8$-norm.	124·65	103·30	21·35	17·1
$^1/_4$-norm.	250·0	223·0	26·9	10·7
$^1/_2$-norm.	506·0	474·2	31·75	6·3
$^1/_1$-norm.	990·0	936·0	53·65	5·4
$^2/_1$-norm.	2000	1926	74·0	3·7

In einem speziellen Falle, nämlich bei der Adsorption von $CuCl_2$, wurde ein Übergang von einer Isotherme des ersten Typus zu der Isotherme der zweiten Art beobachtet. Zuerst verläuft die Kurve zur

Abszissenachse, allerdings wie üblich, parabolisch gekrümmt und nähert sich offenbar einem Grenzwerte; dann plötzlich geht sie in eine praktisch gerade Linie über, die sich von beiden Achsen entfernt, wodurch ein scharfer Knick entsteht (s. Fig. 1, Kurve 7 und Tab. 5 G). Einen ähnlichen Fall hat auch van Bemmelen bei der Adsorption von HCl in SnO_2 beobachtet.

3. Die Adsorption ist überhaupt unbedeutend, erreicht schon in verdünnten Lösungen ihren Grenzwert, um von weiteren Konzentrationsänderungen unabhängig zu bleiben. Die Kurve verläuft der Abszissenachse parallel und fällt zum Nullpunkt herab (s. Fig. 3 und Tab. 6).

Tabelle 6.

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C}$
A) $AlCl_3$				
$^1/_{40}$-norm.	25·50	20·0	5·40	—
$^1/_{20}$-norm.	49·50	44·0	5·45	—
$^1/_8$-norm.	124·25	119·0	5·25	—
B) $CaCl_2$				
$^1/_{40}$-norm.	24·50	23·0	1·50	—
$^1/_{32}$-norm.	31·50	30·0	1·45	—
$^1/_8$-norm.	124·90	123·5	1·40	—

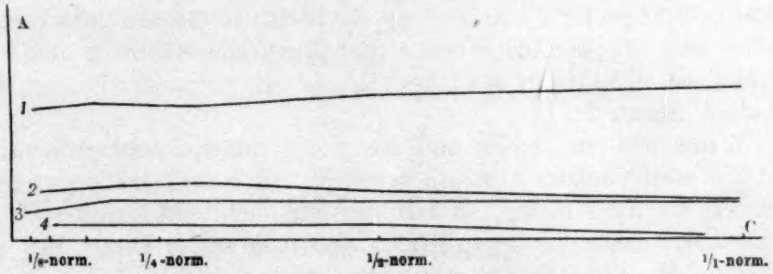


Fig. 3.

Die Kurve 1 gibt die Isotherme von H_2SO_4 in CH_3OH.
„ „ 2 „ „ „ „ HCl in CH_3OH.
„ „ 3 „ „ „ „ „ „ C_2H_5OH 85%.
„ „ 4 „ „ „ „ „ „ „ 60%.
Die zugehörigen Zahlen s. Abschnitt IV, Tabelle 19.

Diese Art der Isotherme entspricht der Adsorption von stark dissoziierten Salzen der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems in wässerigen Lösungen, sowie auch von starken Säuren in wässerigen Alkoholen.

Der Verlauf der Isotherme wird durch die Eigenschaften weder jedes einzelnen Stoffes noch von je zwei Stoffen — Adsorbens und

adsorbierte Substanz — bestimmt, sondern er variiert vielmehr von Fall zu Fall mit den Versuchsbedingungen. In erster Linie kommt das Lösungsmittel in Betracht (s. näheres im Abschnitt VI), dann auch die Versuchsdauer. Dieser letzte Umstand verdient eine genauere Betrachtung. Es ist überhaupt auffallend, wie der Verlauf der Isothermen, welche die Abhängigkeit der Adsorption von der Konzentration der Lösungen darstellen (Konzentrations-Isothermen), demjenigen ähnlich ist, welcher für die Adsorptionsgeschwindigkeit (Zeitisotherme) üblich ist. Es ist mehrmals von verschiedenen Autoren behauptet worden, dass der Zeitverlauf der Adsorption sich logarithmisch berechnen liesse. Streckenweise kann in der Tat eine logarithmische Formel beim Berechnen der Zeitisotherme zur Geltung kommen, im grossen ganzen lässt sich dagegen ein streng logarithmischer Zusammenhang zwischen Zeit und adsorbierter Menge nicht beobachten. Die Zeitkurve der Adsorption verläuft vielmehr kompliziert und weist eine parabolische Krümmung auf, wie auch die Konzentrationsisotherme selbst.

Die Ursache dieser Ähnlichkeit der beiden Kurven kann in dem Umstande gesucht werden, dass die Adsorptionserscheinungen symmetrisch gegen Zeit und Raum erscheinen, indem zwei Stadien des Gesamtvorganges für die Ausbildung der beiden Isothermen massgebend sind — eine schnelle Adsorption an der Oberfläche einerseits und eine allmähliche Diffusion in das Innere des Adsorbens anderseits (vgl. Abschnitt I, Absatz 2).

Wenn wir jetzt diese Auffassung der Adsorptionserscheinungen und die obenerwähnte Analogie derselben mit einer Reaktion zweiter Ordnung ins Auge fassen, so kommen wir leicht zum Schlusse, dass in zwei Grenzfällen keine merkliche Änderung der in kurzer Zeit adsorbierten Mengen während der langen, doch endlichen Zeiten zu erwarten wäre: nämlich in der Nähe des Grenzwertes (d. i. für konzentrierte Lösungen) oder im Gegenteil weit vom Sättigungszustand entfernt (d. i. für sehr verdünnte Lösungen). Dagegen werden für mittelstarke Lösungen, bei welchen keiner der beiden Komponenten des Adsorptionsvorganges im grossen Überschuss gegen den anderen vorhanden ist, die adsorbierten Mengen sich relativ empfindlich in Bezug auf die Zeiteinheit erweisen. Mit anderen Worten, es soll die mittlere Strecke der Konzentrationsisotherme mit der Zeit sich ändern und dabei eine stärkere Krümmung gegen die Abszissenachse erhalten. Dies ist wirklich der Fall, wie es unsere Versuche mit CdJ_2 unzweideutig beweisen (s. Tabelle 7 und Fig. 4, Kurven 1 und 2). Im Grenz-

falle für unendlich lange Zeiten würde dann die Konzentrationsisotherme mit zwei geraden Linien, die sich rechtwinklig miteinander schneiden, zusammenfallen, wie es für eine typisch chemische Reaktion unabhängig von den Konzentrationsbedingungen sich beobachten lässt.

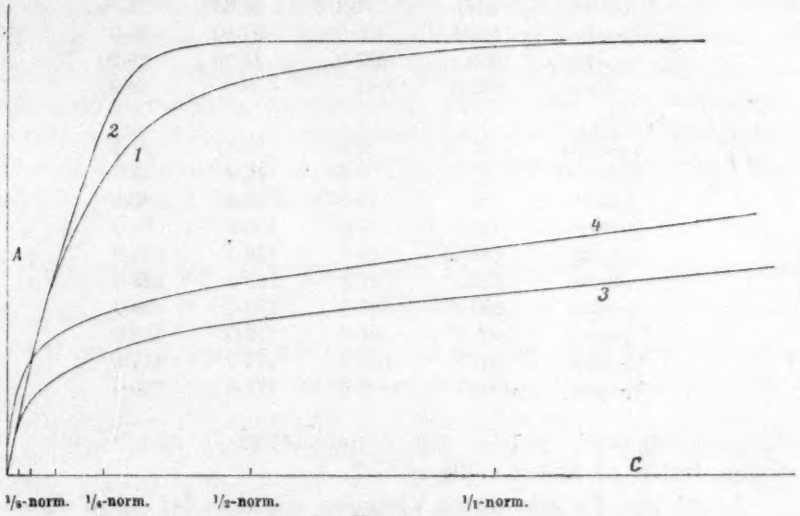


Fig. 4.

Die Kurve 1 gibt die Isotherme für Versuche mit CdJ_2, welche 20′ dauern.
„ „ 2 „ „ „ „ „ „ „ „ 7 Tage „
„ „ 3 „ „ „ „ „ „ H_2SO_4, „ 20′ „
„ „ 4 „ „ „ „ „ „ „ „ 7 Tage „
Für die CdJ_2-Isothermen ist die Ordinateneinheit zweimal kleiner gewählt als für H_2SO_4.

Das oben gesagte betrifft die Konzentrationsisothermen der ersten Art. Dagegen sind, wie auch zu erwarten wäre, die Konzentrationsisothermen der zweiten Art in ihrem allgemeinen Verlauf von der Zeit ziemlich unabhängig, indem alle absoluten Beträge der Adsorption, die den Diffusionsfaktor schon miteinbegriffen enthalten und davon regelmässig abhängen, auch gleichmässig mit der Zeit wachsen und die Kurze im grossen ganzen parallel ihr selbst verschieben. Der Einfluss des Diffusionsvorganges verteilt sich somit gleichmässig auf die ganze Kurve (s. Tabelle 7A und Fig. 4, Kurven 3 und 4).

Schliesslich sind die Isothermen der dritten Art weder in ihrem Gesamtverlaufe noch in ihren einzelnen absoluten Beträgen von der Zeit abhängig: die Adsorption erreicht nach kurzer Zeit praktisch ihren Grenzwert und ändert sich weiter für endliche Zeiten kaum. Die

Tabelle 7.

	C_1	C_2	A_n	A'_n
A) H_2SO_4				
$^1/_{40}$-norm.	25·60	13·60	12·0	11·05
$^1/_{20}$-norm.	51·60	32·5	19·0	15·25
$^1/_{10}$-norm.	101·0	73·75	27·25	19·05
$^1/_5$-norm.	202·5	171·2	31·35	23·80
$^1/_2$-norm.	502·5	465·0	37·50	30·0
$^1/_1$-norm.	1002	957·0	45·20	36·20
$^2/_1$-norm.	2002·0	1944	58·0	48·20
B) CdJ_2				
$^1/_{40}$-norm.	24·80	2·60	22·10	21·5
$^1/_{20}$-norm.	50·0	5·60	44·2	43·7
$^1/_{10}$-norm.	99·5	13·25	86·5	80·5
$^1/_8$-norm.	125·5	25·0	100·5	94·0
$^1/_5$-norm.	198·75	60·0	138·0	123·0
$^1/_4$-norm.	250·5	92·5	158·0	132·0
$^1/_3$-norm.	330·0	160·0	170·0	146·0
$^1/_2$-norm.	498·5	326·0	172·0	158·0
$^1/_1$-norm.	1007	833·0	174·0	171·5
$^2/_1$-norm.	2006	1825·0	171·0	170·0

(aus Tab. 4 bzw. 5 für Vers. kurz. Dauer)

Diffusionsvorgänge, welche die Zeitabhängigkeit hauptsächlich bedingen, treten praktisch völlig zurück.

Es ist nun für alle unsere Versuche, die nicht bei einem einzelnen bestimmten Stoffe ausgeführt sind, also für alle Versuche, in welchen verschiedene Stoffe bei einer konstanten Konzentration auf ihre Adsorption verglichen werden, sehr wichtig, die Frage zu überlegen, in welcher Beziehung die für äquinormale ($^1/_{40}$) Lösungen verschiedener Stoffe erhaltenen Werte zu den Adsorptionsisothermen der betreffenden Stoffe stehen.

Es sind überhaupt beim Vergleich der Adsorption verschiedener Stoffe zwei Möglichkeiten vorhanden — entweder die Konzentrationen zu vergleichen, welche den korrespondierenden Punkten der Adsorptionsisothermen verschiedener Stoffe entsprechen, oder im Gegenteil äquinormale oder sonst gleich konzentrierte Lösungen auf ihre Adsorption zu prüfen, ohne die betreffenden Isothermen in Betracht zu ziehen. Der erste Weg ist überhaupt sehr schwer realisierbar: die verschiedenen Isothermen verlaufen, wie aus dem oben gesagten klar ist, sehr verschieden, schneiden sich manchmal miteinander, erreichen den Grenzwert sehr eigenartig, oder sind für endliche Zeit unbegrenzt. Es könnte überhaupt nur der Vergleich der Konzentrationen derjenigen Lösungen in Betracht kommen, welche gerade stark genug sind, um

den Grenzwert der Adsorption zu erreichen. Man würde dann aber auf sehr grosse experimentelle Schwierigkeiten stossen (vgl. oben).

Wir haben daher den zweiten Weg vorgezogen; indem wir verdünnte Lösungen auf ihre Adsorption untersucht haben in der Erwartung, dass gerade beim Gebrauch von solchen Lösungen die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe beim Erreichen des stationären Zustandes der Adsorptionserscheinungen mehr zum Ausdruck kommen können, als beim Gebrauch von konzentrierten, weil sie denjenigen Strecken der Adsorptionsisothermen entsprechen, welche vor dem eventuellen Schneidepunkt derselben liegen und gewöhnlich nicht in die nächste Nähe zu dem Grenzwerte kommen, welcher mit Störungen und Nebenreaktion verknüpft sein könnte.

IV. Vergleich der Adsorption der Elektrolyte in äquinormalen Lösungen.

A. Die Reihenfolge der Kationen und Anionen nach ihrer Adsorbierbarkeit geordnet.

Wir haben die Adsorbierkeit der verschiedenen Kationen an den Chloriden in $^1/_{40}$-norm. Lösungen verglichen und dabei die folgende Reihe erhalten (s. Tabelle 8).

Es genügt ein flüchtiger Blick auf die gewonnenen Zahlen, um drei Grundprinzipien, durch welche die ganze Reihe ihre Regelmässigkeit erlangt, zu erkennen.

1. werden durch die Lage des Wasserstoffs die edlen Metalle von unedlen getrennt, wodurch der ganzen Reihe eine gewisse Ähnlichkeit mit der Spannungsreihe erteilt wird[1]).

2. ordnen sich die Kationen mit wenigen Ausnahmen, die wahrscheinlich teilweise durch Versuchsfehler bedingt werden, nach ihren Wertigkeiten, und

3. ist ein Einfluss des Atomgewichts des Kations unverkennbar. Um diese letztere Beziehung ausser Zweifel zu stellen, haben wir die Jodide und Hydroxyde der Metalle der ersten Gruppe des periodischen Systems, sowie auch die Jodide der zweiten Gruppe auf ihre Adsorption geprüft.

Für die Metalle der ersten Gruppe sind die Unterschiede zu klein, um eine unzweideutige Reihenfolge erkennen zu lassen: die einzelnen

[1]) Diese Ähnlichkeit, welche gewiss nicht als Zufall erscheint und daher ein Interesse verdient, wird in einer der nächsten Mitteilungen näher besprochen verden.

Tabelle 8.

Sämtliche Stoffe wurden in einer $^1/_{40}$-norm. Lösung angewandt.

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
NH_4Cl	25·0	24·0	1·00	4·0
$RbCl$	24·65	23·60	1·05	4·2
$LiCl$	25·0	23·85	1·15	4·6
$MgCl_2$	25·85	24·55	1·30	5·0
$CaCl_2$	24·50	22·75	1·45	5·9
$NaCl$	25·00	23·50	1·50	6·0
$CsCl$	25·90	23·30	1·60	6·2
KCl	24·75	23·00	1·73	7·0
$BaCl_2$	25·00	23·05	1·98	7·9
$MnCl_2$	24·50	22·50	2·00	8·2
$NiCl_2$	25·00	22·90	2·10	8·4
$ZnCl_2$	25·05	22·60	2·40	9·5
$CoCl_2$	25·00	22·50	2·50	10·0
$CdCl_2$	25·50	22·75	2·70	10·6
$CeCl_3$	25·00	22·25	2·75	11·0
$NH_3(OH)Cl$	24·05	21·10	2·90	12·0
$BeCl_2$	24·60	21·40	3·20	13·0
$OrCl_3$	24·85	20·30	4·55	18·3
$TlCl_3$	24·80	19·70	5·10	20·6
$AlCl_3$	25·50	20·00	5·40	21·2
$PbCl_2$	25·55	19·50	6·00	23·5
$FeCl_2$	29·00	21·60	7·40	25·5
$VdCl_3$	25·10	18·50	6·50	26·0
$SnCl_2$	25·65	19·00	6·65	26·0
$(NH_3)_2Cl_2$	24·00	17·50	6·55	27·3
UrO_2Cl_2	21·90	15·50	6·40	29·0
$ThCl_4$	24·75	17·50	7·20	29·0
$SnCl_4$	24·65	16·50	8·15	33·0
HCl	24·80	16·10	8·70	35·9
$FeCl_3$	24·75	15·00	9·35	37·9
$CuCl_2$	26·20	15·00	11·00	42·0
$PtCl_4$	24·00	5·50	18·50	77·0
$AuCl_3$	24·50	4·25	21·25	83·5
$HgCl_2$	23·25	0·50	22·75	98·0

Werte, welche für die verschiedenen Metalle zweifellos verschieden ausfallen, schwanken doch ziemlich unregelmässig (s. Tabelle 9). Dagegen ist für die Jodide der zweiten Gruppe ein deutlicher Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Adsorbierbarkeit nicht zu bezweifeln, indem die Reihenfolge, in welcher verschiedene Kationen nach ihrer Adsorbierbarkeit sich ordnen, symbat oder antibat der Reihenfolge der

Atomgewichte erscheint, je nachdem die betreffenden Metalle der geraden oder ungeraden Reihe der zweiten Gruppe der periodischen Systeme angehören (s. Tabelle 9). Nämlich:

$$BáJ_2 \rightarrow CaJ_2 \rightarrow BeJ_2, \text{ aber } MgJ_2 \rightarrow ZnJ_2 \rightarrow CdJ_2.$$

Tabelle 9.

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
A) Jodide der ersten Gruppe.				
NaJ	24·35	20·00	4·30	17·7
KJ	25·90	20·70	5·20	20·1
LiJ	25·50	20·20	5·30	20·7
RbJ	24·00	19·00	5·20	21·6
CsJ	25·85	20·00	5·70	22·1
NH_4J	24·75	18·60	6·10	24·6
B) Hydroxyde der ersten Gruppe.				
NH_4OH	26·00	13·80	12·20	47·0
RbOH	25·75	12·00	13·80	53·7
KOH	25·75	11·00	14·70	57·0
CsOH	25·65	10·30	15·25	59·4
LiOH	25·60	8·75	16·85	65·8
C) Jodide der zweiten Gruppe.				
1. BeJ_2	24·85	13·00	11·80	47·5
CaJ_2	25·15	18·50	6·60	26·0
BaJ_2	25·30	19·10	6·30	25·0
2. MgJ_2	24·70	18·20	6·30	25·5
ZnJ_2	25·75	15·75	10·00	38·8
CdJ_2	24·80	3·00	21·50	86·0

Noch deutlicher sind die Ergebnisse, welche beim Vergleich der Adsorption von verschiedenen Anionen erhalten werden. Wir haben die Anionen als freie Säuren, sowie auch als Kupfer- und Silbersalze verglichen. Einige Anionen gelangten auch als Kaliumsalze zur Untersuchung. Wie aus der Tabelle 10 leicht ersichtlich, ordnen sich die sauerstoffhaltigen Anionen gruppenweise nach ihren Verbindungstypen in folgende Reihe:

H_3XO_3, H_3XO_4, H_2XO_4, HXO_3, Organische Säuren, HXO_4.

Was die Halogenen anbetrifft, so kommen dieselben in die verschiedenen Reihen in bestimmter Weise eingeschaltet, indem ihre eigene Reihenfolge mit den Atomgewichten der Halogenen symbath erscheint (mit Ausnahme der freien *HFl*). Ebenso ordnen sich auch

die Kaliumhalogensalze (s. Tabelle 10D). Schliesslich bleibt dasselbe Reihenfolgeprinzip (nach dem Atomgewichte) für jeden einzelnen Typus der sauerstoffhaltigen Anionen bestehen:

$SO_4'' \rightarrow SeO_4'' \rightarrow TeO_4''$; $PO_4 \rightarrow AsO_4$; $NO_3' \rightarrow PO_3' \rightarrow ClO_3' (\rightarrow JO_3' \rightarrow B_2O_3')$.

Tabelle 10.

A)	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
H_3AsO_3	24·75	19·00	5·80	23·4
H_3BO_3	27·25	20·55	6·55	24·0
H_3PO_4	25·20	17·65	7·55	30·0
HCl	24·80	16·10	8·70	35·1
H_3AsO_4	25·00	15·00	10·10	41·0
HBr	26·00	15·25	10·75	41·4
H_2SO_4	25·75	14·60	11·20	43·4
H_2SeO_4	24·50	13·10	11·40	46·5
HFl	25·35	13·00	12·35	48·7
HNO_3	26·30	13·30	13·00	49·3
HPO_3	26·00	12·75	13·25	50·8
HCN	23·50	11·00	12·50	53·0
$HClO_3$	25·35	11·60	13·70	54·0
$CHOOH$	25·85	9·15	16·70	64·5
HJ	26·65	9·15	17·50	65·5
N_3H	25·75	5·50	20·10	78·0
$CH_3CH(OH)COOH$	25·75	5·00	20·80	81·0
CH_3COOH	25·30	3·85	20·65	81·8
$C_2O_4H_2$	25·80	4·35	21·25	82·2
HJO_3	25·80	4·20	21·55	83·8
$HBrO_3$	25·60	3·40	22·20	86·7
Phosph.-wolfr. s.	26·00	3·50	22·50	87·0
HJO_4	25·75	2·25	23·50	91·5
Phosph.-molybd. s.	25·00	0·00	25·00	100·0
C_6H_5COOH	25·20	0·00	25·20	100·0
B)				
$CuSO_4$	24·60	17·40	7·25	29·7
$CuSeO_4$	24·30	16·85	7·45	30·6
$CuFl_2$	25·10	17·25	7·85	31·3
$CuTeO_4$	24·70	16·60	8·00	32·5
$Cu(JO_3)_2$	25·80	16·00	9·85	37·9
$Cu(NO_3)_2$	25·60	14·20	11·45	44·7
$CuCl_2$	25·10	13·70	11·40	45·5

Tabelle 10 (Fortsetzung).

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
$Cu(ClO_3)_2$	24·30	12·40	11·95	49·2
$CuBr_2$	25·00	10·40	14·65	58·7
$Cu(CH_3COO)_2$	24·60	7·70	16·90	69·0
$Cu(CH_3CHOHCOO)_2$	25·30	6·30	19·00	75·0
C)				
Ag_2SO_4	25·25	8·00	17·25	68·5
$AgFl$	25·05	5·25	19·60	78·2
$AgClO_3$	25·00	3·00	22·00	88·0
$AgNO_3$	25·35	2·75	22·70	89·5
$AgCH_3COO$	25·00	2·75	22·40	89·5
D)				
KCl	24·75	23·00	1·73	7·0
KBr	23·00	21·25	1·75	7·5
$K_2C_2O_4$	25·75	23·00	2·85	11·1
KJ	32·05	27·40	4·65	14·5
KJO_3	30·20	25·50	4·65	15·4
KJO_4	25·00	19·80	5·20	20·8
$KCNS$	25·00	17·65	7·35	29·4
K_2CO_3	26·20	18·10	8·05	30·7
KCN	25·00	15·50	9·50	38·0
K_2SiO_3	26·35	14·90	11·50	43·6
KOH	25·75	11·00	14·70	57·0

B. Besprechung der Ergebnisse.

Es sind überhaupt zwei Gesichtspunkte möglich, um die Regelmässigkeiten der erhaltenen Reihen zu deuten. Sie kann durch die additive Adsorption der freien Ionen sich erklären und ebenso gut durch die Annahme, dass verschiedene Stoffe als ganze Molekel je nach ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften, welche ihrerseits additiv durch die Ionen bestimmt sind, adsorbiert werden.

Die meisten Autoren nehmen an, dass an der Adsorption der Elektrolyte hauptsächlich oder sogar ausschliesslich die freien Ionen sich beteiligen. So betonen z. B. Lachs und Michaelis[1]) in nachdrücklicher Weise, dass die Elektrolytenadsorption ein rein elektrischer Vorgang sei. Es sind aber wichtige Gründe dafür vorhanden, das Gegenteil zu behaupten.

1. Es ist kein Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit und

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 1 (1911).

dem Dissoziationsgrad verschiedener Stoffe zu bemerken. In der Tat hat der relative Dissoziationsgrad sowie auch der Hydrolysengrad der Stoffe mit der von uns beobachteten Reihenfolge der Kationen und Anionen nichts zu tun. Es sind also die Adsorbierbarkeit und die Dissoziationsfähigkeit einer Verbindung als voneinander unabhängige Eigenschaften der Stoffe zu betrachten.

2. Da die verschiedenen Säuren nicht in äquivalenten Mengen adsorbiert werden, wie es bei jedem Neutralisationsvorgange sein soll, so kann die Adsorption nicht als rein Ionenvorgang aufgefasst werden.

3. Würden die elektrischen Ladungen der freien Ionen bei der Adsorption die Hauptrolle spielen, so könnten nicht die spezifischen Eigenschaften jeder einzelnen Verbindung so deutlich auftreten, wie es tatsächlich der Fall ist. Will man jedoch unbedingt die Adsorption von freien Ionen annehmen, so ist man genötigt, verschiedene Eigenschaften z. B. einem Cl'-Ion, aus KCl und aus HCl stammend, zuzuschreiben.

4. Da sich das Gleichgewicht in der flüssigen Phase zwischen den freien Ionen und dem nicht dissoziierten Anteil des Stoffes sehr rasch einstellen soll, so kann ein Vergleich der Dissoziationsfähigkeit von verschiedenen Stoffen, sogar bei gleichen Versuchsbedingungen, keine Vorstellung über ihre Adsorbierkeit geben. Es lässt sich nur dann darüber urteilen, wenn ein und derselbe Stoff in verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Dissoziations- bzw. Adsorptionsbeeinflussungen geprüft wird.

Besonders auffallend sind speziell die in dieser Richtung angestellten Versuche, welche wir mit $CuCl_2$ unter verschiedenen Zusätzen ausgeführt haben. Sie werden ausführlich im Abschnitt V beschrieben. Sie beweisen unzweideutig, dass der Dissoziationsgrad und die Adsorbierbarkeit eines und desselben Stoffes durch verschiedene Einflüsse sich symbat ändern lassen. Das Ähnliche wird auch an der Wirkung der Neutralsalze auf die Adsorption von starken einbasischen Säuren mit gleichnamigen Ionen beobachtet.

5. Überhaupt wird bei gleichzeitiger Adsorption von verschiedenen Stoffen mit gleichnamigen Ionen nicht die am meisten dissoziierten Verbindungen ausgesucht, was der Fall wäre, wenn es sich um freie elektrische Ladungen handelte. So ist z. B. eine Salzspaltung infolge einer verschieden starken Adsorption der beiden Ionen kein sehr allgemeiner Fall und wird gewöhnlich nur an stark hydrolisierten Stoffen beobachtet, wenn die Spaltungsprodukte der Salze bereits in der Lö-

sung vorhanden sind. Im nächsten Abschnitt finden wir auch mehrere andere Beispiele der gleichzeitigen Adsorption von verschiedenen Stoffen, welche deutlich genug gegen die Annahme der Adsorption der freien Ionen oder überhaupt gegen eine additive Adsorption von Stoffen in verschiedenen Gemischen sprechen.

6. Wie etwa Salzsäure oder Chlorkalium als typische Stoffe für Ionenreaktionen erscheinen, so sind nach unseren Versuchen Stoffe wie CdJ_2, $CuCl_2$, $HgCl_2$, deren Assoziationsfähigkeit ausser Zweifel dasteht, zu Adsorptionswirkungen besonders geneigt. Wenn für die Salze der edlen Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Platin, Gold, eine andere Deutung der grossen Adsorptionsfähigkeit möglich ist, so wird sie bei CdJ_2 zweifellos an die ausgesprochene Assoziationskraft geknüpft.

Aus allen diesen Tatsachen ziehen wir vorläufig den Schluss, dass hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich, undissoziierte Molekeln, als ganze Gebilde, durch die Kohle adsorbiert werden.

Man könnte vielleicht denken, dass die undissoziierten Molekeln erst im Innern der Kohle aus den einzeln adsorbierten Ionen gebildet werden und in erster Linie diejenigen, welche zur Assoziation besonders geneigt sind. Es käme aber dann wiederum auf die Adsorption von freien Ionen und auf die Rolle der Ionenladungen an, wogegen die oben angegebenen Gründe sprechen.

Wir fassen daher die Adsorbierbarkeit als eine tatsächlich molekulare Eigenschaft der Stoffe auf, die durch die Zusammensetzung der Molekeln spezifisch bestimmt wird. Unsere Auffassung knüpft sich an die von Arrhenius an und kommt den Gedanken von R. Marc sehr nahe, wenn er über die Assoziation von Molekeln des adsorbierten Stoffes an der adsorbierenden Oberfläche spricht.

C) Theoretisches.

Will man dieser Auffassung recht geben, so muss die Frage über die Natur der molekularen Kräfte gestellt werden, welche bei der Adsorption tätig sind. Es sei uns gestattet, einige Gedanken darüber auszusprechen.

Wenn ein freies Ion als unipolares Gebilde betrachtet werden soll, so erscheint eine Verbindung (gleichgültig ob dissoziationsfähig oder nicht) als ein bi- bzw. multipolares Kraftfeld. Ebenso soll ihrerseits die Kohle mit ihren Beimengungen ein kompliziertes Kraftfeld hervorrufen, welches gegen bestimmte fremde Molekularfelder eine Art von Anziehungskraft ausüben muss und dadurch diese Molekel aus

der Lösung aussuchen und zurückhalten kann. Selbstverständlich können die Wirkungen der molekularen Kraftfelder nur im kleinen Raum eines bestimmten Radius sich äussern und dadurch kann die Rolle eines porösen Körpers, dessen Kapillaren einerseits das Zusammentreffen und Aufeinanderwirken der Molekel erleichtern, andererseits die Beweglichkeit derselben hemmen, erklärt werden. Von diesem Standpunkte aus betrachtet besitzen die molekularen Kräfte, welche die Adsorption bedingen, dieselbe Natur, wie diejenigen, durch welche auch die Bildung von komplexen oder assoziierten Verbindungen, von Solvaten, Lösungshydraten usw. zustande kommt.

Es erscheint also die Adsorption als eine Konkurrenz zwischen den Kraftfeldern des Adsorbens und des Lösungsmittels in ihren Wirkungen auf den adsorbierenden Stoff, und somit stellt der gesamte Adsorptionsvorgang ein kompliziertes System von Kraftwirkungen dar, die von der festen und von der flüssigen Phase, sowie auch von den gelösten adsorbierbaren Molekeln geäußert werden.

Wollen wir jetzt von diesem Standpunkte aus und in Anwendung zu unseren Versuchen die Rolle der drei an der Adsorption sich beteiligenden Körpern etwas näher betrachten.

Die Rolle des Adsorbens in den Adsorptionserscheinungen ist von uns nicht näher untersucht worden. Bei unseren Versuchen wurde sie vielmehr als ein konstanter Faktor angenommen, so dass wir darüber nur die Betrachtungen wiederholen können, welche im Abschnitt II über die Vorbereitung der Kohle zur Besprechung kamen.

Dagegen sind der Rolle des Lösungsmittels mehrere Versuche von uns gewidmet; sie scheinen unzweideutig dafür zu sprechen, dass das Lösungsmittel eine spezifische Wirkung auf den adsorbierbaren Stoff ausübe und dass daher bei der Untersuchung der Adsorptionserscheinungen nicht zu vergessen sei: es werde jede Versuchssubstanz nicht nur adsorbiert, sondern auch gelöst. Davon wird im Abschnitt VI näher die Rede sein.

Über die Natur der molekularen Kraftfelder der adsorbierbaren Stoffe selbst in ihrem Zusammenhang mit den allgemeinen Eigenschaften und der Zusammensetzung der Molekel liegen nur wenige Andeutungen vor, welche doch von Interesse zu sein scheinen. Die Grösse des molekularen Kraftfeldes ist zweifellos an die Zusammensetzung und das Atomgewicht des Kations und des Anions geknüpft, indem sie mit dem Atomgewichte der chemisch ähnlichen Anionen symbat, dagegen mit demjenigen der chemisch ähnlichen Kationen teils symbat, teils antibat sich ändern können (vgl. oben).

Bei den Halogensalzen besitzen die multivalenten Kationen ein grösseres Kraftfeld, als die univalenten, so dass in einer multivalenten Verbindung ein Halogenatom weniger „gesättigt“ erscheint, als in einer univalenten. Für die freien Sauerstoffsäuren liegen die Verhältnisse umgekehrt: die einbasischen Säuren besitzen das grösste, die dreibasischen — das kleinste Kraftfeld. Ceteris paribus wächst dabei das molekulare Kraftfeld, wie oben gesagt, symbat mit dem Atomgewichte des anionbildenden Elementes. Ein besonders starkes Kraftfeld besitzen die organischen Verbindungen, indem das Kohlenstoffatom sich zweifellos daran beteiligt.

Die Fähigkeit, ein grosses Molekularfeld zu äussern, steht auch im Zusammenhange mit der Fähigkeit der Stoffe, komplexe oder assoziierte Molekeln zu bilden, wie es an CdJ_2 und anderen Stoffen beobachtet wurde (vgl. weiter unten Abschnitt V). Ist aber einmal eine komplexe Verbindung gebildet, so braucht sie nicht unbedingt eine grosse Adsorbierbarkeit, d. i. ein starkes molekulares Kraftfeld auszuüben: die neugebildeten komplexen Molekeln besitzen, falls sie von der Kohle nicht gespalten werden können, vielmehr ihre eigenen Eigenschaften, die sich nicht durch die Eigenschaften der Komponenten im voraus bestimmen lassen, wie auch für die Löslichkeitsverhältnisse der Fall ist. So werden z. B. die komplexen Eisenverbindungen sehr schwach, dagegen die komplexen Phosphorwolfram- und Phosphormolybdaensäuren sehr stark adsorbiert. Es kann manchmal auch vorkommen, dass eine Spaltung der komplexen Verbindung bei der Adsorption eintritt, indem der eine Komponent stärker adsorbiert wird als der andere, wie es mehrere Versuche des Abschnittes V beweisen. Eine solche Spaltung ist vollständig der Spaltung eines hydrolysierten Salzes bei ihrer Adsorption analog. Somit ist auch in diesen Fällen eine Konkurrenz zwischen dem gegenseitigen Einfluss von Molekeln der verschiedenen gelösten Stoffe einerseits und der Wirkung vom Kraftfelde des Adsorbens andererseits nicht zu verkennen. Wir kommen daher zum allgemeinen Schluss, dass, wenn in der Adsorptionserscheinung molekulare, das sind chemische Kräfte, ausgeübt werden, auch spezifische Einflüsse und Verwandtschaften zum Vorschein kommen.

V. Adsorption aus Gemischen von Elektrolyten mit gleichnamigen Ionen.

Es wird von den meisten Autoren angenommen, dass für die Adsorption aus binären Gemischen von Stoffen, wenn sie auch nicht vollständig additiv in bezug auf die Adsorption von den Komponenten aus reinen

Lösungen verlaufen, sich doch der Satz aussprechen lässt, dass die beiden Komponenten im Gemische schwächer adsorbiert werden, als wenn sie allein in Lösung sind, und dass der rein stärker adsorbierbare Stoff auch im Gemische stärker adsorbiert wird und zwar nicht nur absolut, sondern auch relativ. Im allgemeinen verdrängen die beiden Stoffe des Gemisches sich gegenseitig. Nur wenn der eine von den beiden Stoffen des Gemisches viel stärker absorbiert wird als der andere, so kann für den letzten eine „Vergiftung" eintreten, d. i. ein vollständiges Ausbleiben seiner Adsorption; doch äussert sich seine Anwesenheit darin, dass der stärker adsorbierbare Stoff deutlich schwächer adsorbiert wird als in reiner Lösung. Wir werden diesen Satz, den wir nach Freundlich[1]), vgl. auch Lachs und Michaelis[2]), Schmidt[3]) u. a. zitiert haben, in folgenden Zeilen abgekürzt als „Verdrängungssatz" bezeichnen.

Unsere Versuche über die Adsorption von Elektrolyten in Gemischen und zwar in verdünnten Lösungen zeigen unzweideutig, dass der Verdrängungssatz nur in speziellen Fällen seine Gültigkeit behält. Er hat keine allgemeine Bedeutung.

Allgemein gesprochen sind überhaupt drei Fälle der gegenseitigen Beeinflussung der Elektrolyte, welche aus binären Gemischen adsorbiert werden, möglich. Diese drei Fälle sind von uns auch experimentell beobachtet worden.

1. Beide Stoffe werden praktisch unabhängig voneinander adsorbiert. Eine solche Erscheinung ist gewiss nur als ein spezieller Fall zu betrachten, welcher an eine bestimmte Konzentration geknüpft ist, doch sind Stoffe, welche bei einer Konzentration sich gegenseitig nicht beeinflussen, auch bei anderen Konzentrationen gegeneinander unempfindlich (s. Tabelle 11 und 12).

Aus dieser Zusammenstellung sieht man deutlich, dass die Erscheinung weder mit dem relativen Dissoziationsgrad noch mit der relativen Absorbierbarkeit der beiden Stoffe zusammenhängt. Wenn für die arsenige Säure eine Oxydation unter der katalytischen Wirkung der Kohle nicht ausgeschlossen ist, so ist der Fall Essigsäure + Salzsäure einwandsfrei.

2. Beide Stoffe verdrängen sich gegenseitig, entsprechend dem Verdrängungssatz — Gültigkeitsbereich desselben.

---

[1]) Kapillarchemie, S. 164.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 1 (1911).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 689 (1910).

Tabelle 11.

	C_1		C_2		A_n		$\frac{A_n \times 100}{C_1}$		
	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	Diff.
1. As_2O_3 $^1/_{40}$-norm.	26·75	24·80	20·37	19·40	6·37	5·40	23·80	21·80	− 2
Essigs. $^1/_{40}$-norm.	24·55	25·60	3·75	5·00	20·75	20·60	84·5	80·50	− 4
2. As_2O_3 $^1/_{40}$-norm.	26·75	25·70	20·37	19·00	6·37	6·70	23·80	26·00	+ 2
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·85	25·00	16·00	16·65	8·65	8·35	34·80	33·60	− 1
3. As_2O_3 $^1/_{40}$-norm.	26·75	25·37	20·37	18·62	6·37	6·85	23·80	27·00	+ 3·2
H_2SO_4 $^1/_{40}$-norm.	25·75	26·00	14·40	15·95	11·35	10·05	44·00	38·70	− 5·3
4. Essigs. $^1/_{40}$-norm.	25·30	26·15	3·85	5·10	20·65	21·05	81·8	80·5	− 1·3
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	25·25	16·10	17·10	8·70	8·15	35·1	32·3	− 2·8
5. Essigs. $^1/_{40}$-norm.	25·30	24·65	3·85	4·30	20·65	20·30	81·8	82·5	+ 0·7
NaAcet. $^1/_{40}$-n.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6. Ag_2SO_4 $^1/_{40}$-n.	25·25	25·50	8·00	8·50	17·25	17·00	68·5	66·6	− 1·9
K_2SO_4 $^1/_{40}$-norm.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7. H_2SO_4 $^1/_{40}$-norm.	25·75	25·10	14·60	14·50	11·20	10·55	43·4	42·0	− 1·4
K_2SO_4 $^1/_{20}$-norm.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8. $CuSO_4$ $^1/_{40}$-norm.	24·60	24·70	17·40	17·30	7·25	7·45	29·7	30·2	+ 0·5
K_2SO_4 $^1/_{20}$-norm.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9. $Al_2(SO_4)_3$ $^1/_{40}$-n.	25·45	25·45	19·80	20·30	5·70	5·10	22·4	20·0	− 2·4
K_2SO_4 $^1/_{20}$-norm.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10. $FeSO_4$ $^1/_{40}$-n.	25·75	28·15	16·60	19·00	9·10	9·20	35·4	33·7	− 1·7
K_2SO_4 $^1/_{20}$-n.	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Fälle 5—10 beweisen eigentlich nicht die gegenseitige Unabhängigkeit der Adsorption von zwei Stoffen, sondern die Unabhängigkeit des einen von dem anderen.

Tabelle 12.

	C_1		C_2		A_n		$\frac{A_n \times 100}{C_1}$		
	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	Diff.
1. Essigs. $^1/_{40}$-norm.	25·30	26·15	3·85	5·10	20·65	21·05	81·8	80·5	− 1·3
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	25·25	16·10	17·10	8·70	8·15	35·1	32·3	− 2·8
2. Essigs. $^1/_{40}$-norm.	25·30	26·50	3·85	5·85	20·65	20·65	81·8	78·0	− 3·8
HCl $^1/_{10}$ norm.	100·00	100·50	88·00	90·35	12·00	10·15	12·0	10·0	− 2·0
3. Essigs. $^1/_{20}$-norm.	52·50	53·10	11·50	12·55	41·00	40·55	78·0	76·5	− 1·5
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	24·65	16·10	17·45	8·70	7·20	35·1	28·2	− 7·0
4. Essigs. $^1/_{10}$-norm.	—	95·35	—	37·15	—	58·20	65·01)	61·0	− 4·0
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	24·65	16·10	18·10	8·70	6·55	35·1	26·6	− 8·5

1) Interpoliert aus der Adsorptionsisotherme der Essigsäure (s. Tabelle 5C).

Tabelle 13.

	C_1		C_2		A_n		$\frac{A_n \times 100}{C_1}$		
	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	Diff.
1. $CuCl_2$ 1/40-norm.	25·05	25·10	14·50	19·20	10·50	5·90	42·0	23·4	−18·6
HCl 1/40-norm.	24·85	25·35	16·20	18·75	8·65	6·60	34·8	26·0	− 8·8
2. $Cu(NO_3)_2$ 1/40-n.	25·60	24·90	14·20	19·85	11·45	5·05	44·7	20·2	−22·5
HNO_3 1/40-norm.	26·30	25·75	13·30	14·00	13·00	11·75	49·3	45·6	− 3·7
3. $CuSO_4$ 1/40-norm.	24·60	25·10	17·40	22·80	7·25	2·30	29·7	9·2	−20·5
H_2SO_4 1/40-norm.	25·75	26·35	14·60	15·90	11·20	10·45	43·4	39·7	− 3·7
4. Ag_2SO_4 1/40-norm.	25·25	24·50	8·00	10·85	17·25	13·65	68·5	55·8	−12·7
H_2SO_4 1/40-norm.	25·75	25·45	14·60	20·30	11·20	5·15	43·4	20·3	−23·1
5. $AgNO_3$ 1/40-norm.	25·35	25·25	2·75	5·25	22·70	19·50	89·5	77·2	−12·3
HNO_3 1/40-norm.	26·30	24·45	13·30	20·15	13·00	4·20	49·3	17·1	−32·2
6a. $C_2O_4H_2$ 1/40-n.	25·80	24·75	4·35	3·20	21·25	21·55	82·2	87·0	+ 4·8
HCl 1/40-norm.	24·85	26·00	16·20	23·85	8·65	2·15	34·8	8·2	−26·6
6b. $C_2O_4H_2$ 1/40-n.	25·80	25·80	4·35	4·00	21·25	21·80	82·2	84·5	+ 2·3
HCl 1/10-norm.	100·00	130·00	88·00	118·55	12·00	11·45	12·0	8·8	− 3·2
7. $C_2O_4H_2$ 1/40-n.	25·80	25·00	4·35	3·50	21·25	21·50	82·2	85·8	+ 3·6
H_2SO_4 1/40-norm.	25·75	25·10	14·60	9·40	11·20	5·20	43·4	21·0	−22·4
8. $C_2O_4H_2$ 1/40-norm.	25·80	25·00	4·35	5·80	21·25	19·20	82·2	77·0	− 5·2
CH_3COOH 1/40-n.	25·30	29·50	3·85	6·70	20·65	22·80	81·8	77·5	− 4·3
9. H_2SO_4 1/40-norm.	25·75	25·30	14·60	19·85	11·20	6·50	43·4	25·7	−17·7
HCl 1/40-norm.	24·85	24·95	16·20	20·00	8·65	5·00	34·8	20·0	−14·8
10. HPO_3 1/40-norm.	26·00	23·20	12·75	11·05	13·25	12·15	50·8	52·5	+ 1·7
HCl 1/40-norm.	24·85	24·50	16·20	20·65	8·65	3·85	34·8	15·8	−19·0
11. HPO_3 1/40-norm.	26·00	24·60	12·75	17·95	13·25	6·65	50·8	27·0	−23·8
HBr 1/40-norm.	26·00	26·40	15·25	14·95	10·75	9·45	41·4	36·0	− 5·4
12. HNO_3 1/40-norm.	26·30	23·90	13·30	11·80	13·00	12·10	49·3	50·5	+ 1·2
HBr 1/40-norm.	26·00	25·00	15·25	22·40	10·75	2·60	41·4	10·0	−21·4
13. $CuSO_4$ 1/40-n.	24·60	26·25	17·40	21·35	7·25	4·90	29·7	18·7	−11·0
$CuCl_2$ 1/40-norm.	25·10	24·50	13·70	16·80	11·40	7·70	45·5	31·5	−14·0
14. $FeCl_2$ 1/40-norm.	29·00	26·00	21·60	21·55	7·40	4·45	25·5	17·2	− 8·3
$AlCl_3$ 1/40-norm.	25·50	27·10	20·00	24·65	5·40	2·45	21·2	10·9	−10·3
15. $C_2H_2O_4$ 1/40-n.	25·80	25·35	4·35	14·20	21·25	11·15	82·2	43·5	−38·7
$K_2C_2O_4$ 1/20-norm.	—	51·00	—	48·30	—	2·70	—	5·3	—
16. HFl 1/40-norm.	25·35	29·25	13·00	28·20	12·35	1·05	48·7	3·5	−45·2
HJ 1/40-norm.	26·65	24·25	9·15	5·00	17·50	19·25	65·5	79·5	+14·0
17. HFl 1/40-norm.	25·35	26·50	13·00	23·05	12·35	3·45	48·7	6·5	−42·2
HBr 1/40-norm.	25·10	25·25	14·25	15·50	10·45	9·75	41·6	39·0	− 2·6
18. HFl 1/40-norm.	25·35	26·70	13·00	20·25	12·35	6·45	48·7	24·1	−24·6
HCl 1/40-norm.	24·85	23·50	16·20	16·75	8·65	6·75	34·8	28·7	− 6·1

Es sind von uns mehrere Fälle beobachtet worden (s. Tabelle 13). Zu diesen Beispielen können als spezielle Fälle derselben Art auch diejenigen mitgezählt werden, welche gewöhnlich als „Vergiftungen" bezeichnet werden. Es sind einige solche Fälle in der Tabelle 14 angegeben und dazwischen die eigentümliche Erscheinung, welche bei gleichzeitiger Adsorption von HCl und HNO_3 beobachtet wird. Es genügt nämlich eine relativ kleine Konzentration von Salpetersäure, um die Adsorption von Salzsäure völlig zu hemmen, obgleich die Adsorbierbarkeiten von beiden Säuren sehr nahe zueinander stehen. Dabei scheint die Adsorption der Salpetersäure selbst von der Salzsäure nicht merklich beeinträchtigt zu werden. An den Kupfersalzen der beiden genannten Säuren wiederholt sich eine ähnliche Erscheinung, doch mit dem Unterschiede, dass dabei die Adsorbierbarkeit von $Cu(NO_3)_2$ in Gegenwart des vergifteten $CuCl_2$ sogar vermehrt wird. Im Falle der freien Salpeter- und Salzsäuren haben wir uns ausser-

Tabelle 14.

	C_1		C_2		A_n		$\frac{A_n \times 100}{C_1}$		
	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	Diff.
1. ACl_3 $^1/_{40}$-norm.	25·50	25·40	20·00	25·40	5·40	0·00	21·2	0·0	—
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	25·06	16·10	16·26	8·70	8·80	35·1	35·2	+ 0·1
2. $CdCl_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·50	25·35	22·75	25·15	2·70	0·20	10·6	0·0	—
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	25·00	16·10	15·60	8·70	9·40	35·1	37·6	+ 2·5
3. UrO_2Cl_2 $^1/_{40}$-n.	21·90	22·75	15·50	22·10	6·40	0·65	29·0	2·8	—26·2
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	25·25	16·10	16·60	8·70	8·45	35·1	34·3	— 0·8
4a. $FeCl_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·80	25·15	18·55	25·15	7·25	0·0	28·0	0·0	—
HCl $^1/_{40}$-norm.	24·80	26·15	16·10	16·90	8·70	9·25	35·1	35·4	+ 0·3
4b. $FeCl_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·90	25·40	18·55	24·90	7·25	0·50	28·00	2·0	—
HCl $^1/_{100}$-norm.	—	10·25	—	4·55	—	5·70	—	55·5	—
5. $FeSO_4$ $^1/_{40}$-norm.	24·75	25·00	23·75	14·75	9·10	1·25	37·0	5·0	—32·0
H_2SO_4 $^1/_{40}$-norm.	25·75	23·20	14·60	12·95	11·20	10·25	43·4	44·2	+ 0·8
6a. HCl $^1/_{40}$-norm.	24·85	25·25	16·20	25·20	8·65	0·0	34·8	0·0	—
HNO_3 $^1/_{40}$-norm.	26·30	25·75	13·30	11·80	13·00	13·95	49·3	54·2	+ 4·9
6b. HCl $^1/_{20}$-norm.	50·00	48·70	41·20	44·30	9·80	4·40	19·6	9·0	—10·6
HNO_3 $^1/_{80}$-norm.	—	12·80	—	5·10	—	7·70	—	60·0	—
6c. HCl $^1/_{10}$-norm.	97·00	99·00	86·20	91·75	10·80	8·25	11·0	8·3	— 2·7
HNO_3 $^1/_{120}$-norm.	—	8·00	—	0·0	—	8·00	—	100·0	—
7. $CuCl_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·10	25·00	13·70	22·75	11·40	2·25	45·5	9·0	—36·5
$Cu(NO_3)_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·60	25·60	14·20	12·00	11·45	13·60	44·7	53·0	+ 8·3

dem experimentell überzeugt, dass durch stark überwiegende Konzentration von HCl, wie auch in anderen Fällen der „Vergiftung", die hemmende Wirkung von HNO_3 überwunden werden kann (vgl. Tabelle 14).

3. Die Adsorbierbarkeit eines Stoffes wird durch Zusatz eines fremden Stoffes erhöht.

In zwei analogen Fällen: $CdBr_2 + HBr$ und $CdBr_2 + CuBr_2$ haben wir sogar eine gegenseitige Erhöhung der Adsorbierbarkeit von beiden Stoffen beobachtet (s. Tabelle 15). Doch wird gewöhnlich nur die Adsorbierbarkeit des einen Stoffes in Gegenwart des anderen erhöht. Es gehört zu dieser Art der Beeinflussungen unter anderen auch der wichtige und interessante Fall, nämlich die Wirkung der Neutralsalze auf die gleichnamigen einbasischen starken Säuren (s. Tabelle 16). Es muss betont werden, dass weder die organischen Säuren, noch die zweibasiche Schwefelsäure durch ihre Neutralsalze in demselben Sinne beeinflusst werden, wie es die starken einbasichen Säuren tun. In einigen Fällen (H_2SO_4, CH_3COOH, $CHOOH$) wird durch Neutralsalze keine oder eine unbedeutend hemmende Wirkung auf die Adsorption von freien Säuren ausgeübt (vgl. Tabelle 11, 5 und 7). Im Falle der Oxalsäure wird sogar eine starke Hemmung und eine Verdrängung der Säure aus der Kohle durch das Salz beobachtet (vgl. Tabelle 13, 15).

Tabelle 15.

	C_1		C_2		A_n		$\frac{A_n \times 100}{C_1}$		
	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	Diff.
A) $BdBr_2 + HBr$									
1. $CdBr_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·95	24·65	15·90	11·60	10·00	13.05	38·5	53·0	+14·5
HBr $^1/_{40}$-norm.	25·10	24·85	14·25	12·90	10·45	11·95	41·6	48·0	+ 6·4
2. $CdBr_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·95	24·60	15·90	7·80	10·00	16·80	38·5	68·3	+30·2
HBr $^1/_{20}$-norm.	50·30	49·80	38·45	34·75	11·85	16·05	23·5	30·2	+ 7·3
3. $CdBr_2$ $^1/_{20}$-norm.	49·75	46·25	31·10	26·15	18·65	20·10	37·5	43·5	+ 6·0
HBr $^1/_{40}$-norm.	25·10	25·50	14·25	12·10	10·45	13·40	41·6	52·7	+ 8·9
4. $CdBr_2$ $^1/_{20}$-norm.	49·75	46·50	31·10	22·00	18·65	24·50	37·5	52·8	+15·3
HBr $^1/_{20}$-norm.	50·30	50·55	38·45	34·20	11·85	16·35	23·5	32·3	+11·2
B) $CdBr_2 + CuBr_2$									
5. $CdBr_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·95	20·00	15·90	9·05	10·00	10·95	38·5	54·8	+16·3
$CuBr_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·10	25·30	11·65	9·05	13·45	16·25	53·5	64·2	+10·7
6. $CdBr_2$ $^1/_{40}$-norm.	25·95	25·00	15·90	12·50	10·10	12·50	38·5	50·0	+11·5
$CuBr_2$ $^1/_{20}$-norm.	50·25	50·00	30·10	18·75	20·15	21·25	40·00	42·5	+ 2·5

Tabelle 16.

	C_1		C_2		A_n		$\frac{A_n \times 100}{C_1}$		
	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	Diff.
A) $HBr + KBr$									
1. HBr $^1/_{40}$-norm. KBr $^1/_{10}$-norm.	25·10	25·00	14·25	12·75	10·45	12·40	41·6	49·5	+ 7·9
2. HBr $^1/_{40}$-norm. KBr $^1/_2$-norm.	25·10	26·00	14·25	10·90	10·45	15·05	41·6	60·5	+18·9
3. HBr $^1/_{40}$-norm. KBr $^2/_1$-norm.	25·10	25·15	14·25	5·90	10·45	19·25	41·6	76·5	+34·9
B) $HCl + KCl$									
4. HCl $^1/_{40}$-norm. KCl $^1/_2$-norm.	24·80	25·00	16·10	14·60	8·70	10·40	35·10	40·2	+ 5·1
5. HCl $^1/_{40}$-norm. KCl $^2/_1$-norm.	24·80	24·75	16·10	10·00	8·70	14·85	35·10	60·0	+24·1
C) Verschied. Fälle.									
6. HNO_3 $^1/_{40}$-norm. KNO_3 $^1/_1$-norm.	26·30	25·75	13·30	7·55	13·00	18·20	49·3	71·0	+21·7
7. KOH $^1/_{40}$-norm. KCl $^1/_2$-norm.	25·75	25·50	11·00	6·30	14·70	19·30	57·0	75·5	+18·5
8. $AgNO_3$ $^1/_{40}$-norm. KNO_3 $^1/_{20}$-norm.	25·35	24·40	2·75	0·65	22·70	23·75	89·5	97·2	+ 7·7
9. $AgFl$ $^1/_{40}$-norm. KFl $^1/_{20}$-norm.	25·05	25·25	5·25	3·00	19·60	22·20	78·2	88·0	+ 9·8
10. $CuFl_2$ $^1/_{40}$-norm. KFl $^1/_{20}$-norm.	25·10	24·60	17·25	12·10	7·85	12·50	31·3	51·0	+19·7
11. $Cu(NO_3)_2$ $^1/_{40}$-n. KNO_3 $^1/_{20}$-norm.	25·60	24·90	14·20	11·50	11·45	13·40	44·7	55·0	+10·3
12. $CuCl_2$ $^1/_{40}$-norm. $AlCl_3$ $^1/_1$-norm.	25·10	24·30	13·70	9·00	11·40	15·35	45·5	63·2	+17·7
13. $CuAcet_2$ $^1/_{40}$-n. $CaAcet_2$ $^1/_{40}$-n.	24·60	25·40	7·70	3·20	16·90	22·20	69·0	87·5	+18·5
14. $CuCl_2$ $^1/_{40}$-norm. NH_4Cl $^1/_{20}$-norm.	25·10	25·25	13·70	12·45	11·40	12·80	45·5	55·5	+10·0
15. $FeCl_2$ $^1/_{40}$-norm. KCl $^1/_{40}$-norm.	29·00	24·50	21·60	15·80	7·40	8·70	21·2	26·2	+ 5·0
16. $AlCl_3$ $^1/_{40}$-norm. KCl $^1/_{40}$-norm.	25·50	25·35	20·00	18·70	5·40	6·65	21·2	26·2	+ 5·0

Um eine Idee über die Art und Weise, in welcher die Stoffe mit gleichnamigen Ionen aufeinander wirken, zu bekommen, haben wir die Fälle: $CuCl_2 + KCl$ und $CuCl_2 + HCl$ eingehend untersucht. Es sind dabei folgende Tatsachen festgestellt worden:

1. Weder durch Zusatz von KCl, noch durch Zusatz von HCl wird der allgemeine Verlauf der Konzentrationsisotherme der $CuCl_2$-

Adsorption geändert. Es werden nur die absoluten Beträge erhöht bzw. erniedrigt, so dass die Kurve parallel sich selbst verschoben wird (s. oben Tabelle 5, E und F). Man bemerkt zwar keinen scharfen Knickpunkt, welcher für die reine Lösung von $CuCl_2$ sich beobachten lässt, es kann aber dieser Umstand auf eine zufällige Lage der experimentellen Punkte zurückkommen und hat gewiss keine prinzipielle Bedeutung.

2. Die Vermehrung der relativen KCl-Konzentration hat eine Erhöhung seiner Wirkung zur Folge. Eine Proportionalität ist jedoch nicht zu beobachten, vielmehr scheint ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Konzentration des Salzes und dessen Wirkung vorzuliegen (s. Tabelle 11, A). KCl selbst wird dabei nicht merklich adsorbiert, wie es spezielle Versuche zeigen [1]).

3. Die Adsorption von HCl bei einer veränderlichen Konzentration von $CuCl_2$ erfolgt im Einklange mit dem Verdrängungssatz (s. Tabelle 17, C).

4. Die Adsorption von $CuCl_2$ bei einer veränderlichen Konzentration von HCl ist besonders eigentümlich. Durch den ersten Zusatz von HCl wird die Adsorption von $CuCl_2$ bedeutend vermindert, aber wenn die HCl-Konzentration weiter vermehrt wird, so bleibt die Adsorption von $CuCl_2$ unverändert oder wächst sogar merklich (s. Tabelle 17, B).

Mit dem Verdrängungssatz allein können wir über alle diese Tatsachen keine klare Vorstellung bilden. Um dieselben zu erklären, scheinen uns folgende Annahmen plausibel zu sein:

a) Chlorkalium, welches schwach adsorbierbar und stark dissoziiert ist, wirkt ausschliesslich in der flüssigen Phase auf $CuCl_2$ ein, indem der Dissoziationsgrad des letzteren herabgesetzt wird. Dadurch wird die Adsorbierbarkeit von $CuCl_2$ erhöht.

b) Dagegen wirkt $CuCl_2$, als ein Stoff, welcher schwach dissoziiert, aber stark adsorbiert wird, ausschliesslich in der festen Phase auf die Salzsäure ein, indem eine Konkurrenz zwischen den beiden Stoffen bei ihrem Eintritt in die Kohle entsteht.

c) Im Gegensatz zu den beiden ersten Fällen soll der Einfluss von HCl auf $CuCl_2$ eine komplizierte Natur besitzen: er äussert sich sowohl in der festen wie auch in der flüssigen Phase, indem die erste Wirkung durch die letztere ausgeglichen wird.

---

[1]) Zu diesem Zwecke wurde die Adsorption von Cl'- und Cu''-Ionen aus einer und derselben Lösung unabhängig bestimmt und nachher verglichen.

Tabelle 17.

	C_1		C_2		A_n		$\frac{A_n \times 100}{C_1}$		
	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	all.	im Gem.	Diff.
A) $CuCl_2 + KCl$									
$CuCl_2$ 1/40-n. +	25·05		15·60		10·45		41·8		
+ KCl 1/80-norm.		25·40		13·50		11·90		46·8	+ 5·0
+ KCl 1/40-norm.		25·60		12·50		13·10		51·2	+ 9·4
+ KCl 1/20-norm.		25·25		11·15		14·10		56·7	+14·9
+ KCl 1/10-norm.		25·90		9·50		16·40		63·8	+22·0
B) $CuCl_2 + HCl$									
1. $CuCl_2$ 1/40-n. +	25·05		15·60		10·45		41·8		
+ HCl 1/80-norm.		25·10		19·30		5·80		23·0	−18·8
+ HCl 1/40-norm.		25·10		19·20		5·90		23·4	−18·4
+ HCl 1/20-norm.		24·55		18·45		6·10		25·0	−16·8
+ HCl 1/10-norm.		24·85		18·05		6·80		27·4	−13·4
2. $CuCl_2$ 1/20-n. +	50·25		35·10		15·15		30·3		
+ HCl 1/80-norm.		49·75		39·35		10·40		20·8	− 9·5
+ HCl 1/40-norm.		46·60		36·75		9·85		21·0	− 9·3
+ HCl 1/20-norm.		49·55		39·55		10·00		20·4	− 9·9
+ HCl 1/10-norm.		49·50		39·10		10·40		20·0	−10·3
C) $HCl + CuCl_2$									
HCl 1/20-norm. +	51·25		41·35		9·90		19·3		
+ $CuCl_2$ 1/80-n.		50·00		41·30		8·70		17·4	− 1·9
+ $CuCl_2$ 1/40-n.		51·25		43·20		8·05		16·5	− 2·8
+ $CuCl$ 1/20-n.		50·25		43·45		6·80		13·5	− 5·8
+ $CuCl_2$ 1/10-n.		49·85		43·20		6·65		13·3	− 6·0

In den Versuchen A) und B) wurde analytisch $CuCl_2$ bestimmt, in den Versuchen C) dagegen die Salzsäure.

Zum Schluss möchten wir einige Versuche erwähnen, die einen gegenseitigen Einfluss von Stoffen, welcher zweifellos in der flüssigen Phase stattfindet, durch eine Änderung der Adsorbierbarkeit zum Ausdruck bringen. Sie wären an und für sich ohne Interesse, wenn sie nicht als Modelle der komplizierteren und weniger übersichtlichen Fälle dienen könnten:

1. „Vergiftung" der Adsorption durch eine Komplexbildung. Fall des Mohrschen Salzes. In Gegenwart von Ammoniumsulfat wird die Adsorption von Ferrosulfat völlig gehemmt.

2. Adsorptionserhöhung durch eine Komplexbildung. Fall von KJ_3 und von ammoniakalischen Kupferoxydlösung. Jodkalium wird von Kohle in Gegenwart von freiem Jod viel stärker adsorbiert als allein. Ebenso Ammoniak in Gegenwart von Kupferoxyd.

3. Adsorptionserniedrigung durch eine Komplexbildung.

Fall von $K_4Fe(Cn)_6$ und $K_3Fe(Cn)_6$. Beide Salze werden schwächer adsorbiert als KCN und Ferro- bzw. Ferrisalze allein.

Selbstverständlich lassen sich alle unsere Überlegungen nicht nur auf die zitierten, sondern auch auf andere Fälle der Adsorption aus gemischten Lösungen anwenden, wodurch die betreffende Frage eine viel allgemeinere Auffassung erlangt, als der Verdrängungssatz es gestattet.

VI. Adsorption und Lösungsmittel.

Der allgemeine Satz über die Rolle des Lösungsmittels in den Adsorptionserscheinungen, zu dem in übereinstimmender Weise mehrere Autoren gelangt sind, welche die Adsorption als kapillare Erscheinung betrachten, kann in folgenden Worten ausgesprochen werden: „Lösungsmittel, in denen andere Stoffe stark adsorbiert werden, werden, wenn sie selbst in anderen Stoffen gelöst sind, schwach adsorbiert; Stoffe, die in anderen gelöst stark adsorbiert werden, geben Lösungsmittel, in denen nur schwach adsorbiert wird. Dieser Satz fusst auf der Annahme, dass die Adsorption durchaus als eine Oberflächenerscheinung aufzufassen sei.“ Nach diesem Satz lässt es sich erwarten, dass „in organischen Lösungsmitteln die Adsorption im allgemeinen gering, dagegen in konzentrierten H_2SO_4, HNO_3, wie in Wasser gross sein wird“ (zitiert nach Freundlich, Kapillarchemie, S. 158/159. Vgl. auch Lachs und Michaelis, Schmidt, Masius u. a.).

Wie leicht ersichtlich, stellt dieser Satz nichts anderes dar, als den Verdrängungssatz auf das Lösungsmittel selbst angewendet. Auf Grund der Betrachtungen, die im vorigen mehrmals auseinandergesetzt wurden, kamen wir zum Schluss, dass der betreffende Satz keine allgemeine Gültigkeit besitzen könnte. Wir haben daher spezielle Versuche und zwar in zwei Richtungen angestellt: über den Einfluss eines bestimmten Lösungsmittels auf die Adsorptionserscheinungen (Versuche bei verschiedenen reinen Lösungsmitteln) einerseits, und über die Adsorption von Stoffen aus verschieden zusammengesetzten Gemischen von Lösungsmitteln (Versuche bei veränderlichem Lösungsmittel) anderseits.

A) Versuche mit reinen Lösungsmitteln.

Die Versuche über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorption von verschiedenen Stoffen zeigen unzweideutig, dass dabei drei Fälle eintreten können:

a) es ist kein Einfluss bemerkbar,

b) die absoluten Beträge der Adsorption werden geändert, dagegen nicht der allgemeine Isothermenverlauf,

c) die Adsorptionsisotherme selbst wird merklich deformiert.

Fall a). In Übereinstimmung mit Lachs und Michaelis haben wir gefunden, dass die meisten, doch nicht alle, Salze der ein- und zweiwertigen Metalle bei der Adsorption keinem merklichen Einfluss des Zusatzes des organischen Lösungsmittels unterliegen (wir haben ausschliesslich Methyl- bzw. Äthylalkohol geprüft). Man kann doch nicht dem Schlusse von Lachs und Michaelis recht geben, es sei die Adsorption aller stark dissoziierten Elektrolyte vom organischen Lösungsmittelzusatz unabhängig. In der Tat sind einerseits die nicht

Tabelle 18.

	C_1	C_2	A_a	$\frac{A_a \times 100}{C_1}$
1. CdJ_2 in CH_3OH (die zugehör. Kurve s. Fig. 1,2)				
$^1/_{40}$-norm.	25·10	12·15	12·95	51·5
$^1/_8$-norm.	126·8	97·05	29·75	23·4
$^1/_4$-norm.	247·50	209·5	38·0	15·4
$^1/_2$-norm.	503·0	458·5	44·5	8·8
$^1/_1$-norm.	995·0	947·5	48·5	—
2. Essigsäure in CH_3OH (die zugehör. Kurve s. Fig. 2,7)				
$^1/_{32}$-norm.	32·40	30·90	1·50	4·6
$^1/_4$-norm.	249·8	242·6	7·15	2·9
$^1/_2$-norm.	502·0	488·10	13·90	2·8
$^1/_1$-norm.	1005·00	985·80	19·25	1·9
$^2/_1$-norm.	2001·00	1966·80	34·25	1·7
3. $CuCl_2$ in 10%igem C_2H_5OH				
$^1/_{32}$-norm.	32·60	26·85	5·75	17·6
$^1/_8$-norm.	123·00	111·20	11·85	9·6
$^1/_2$-norm.	466·00	449·00	17·00	3·7
$^1/_1$-norm.	980·00	960·20	19·75	2·0
4. KOH in 60%igem C_2H_5OH				
$^1/_{32}$-norm.	32·00	11·90	20·10	63·0
$^1/_8$-norm.	263·0	228·3	34·75	13·2
$^1/_2$-norm.	1033·00	993·50	39·50	3·7
5. UrO_2Cl_2 in 85%igem C_2H_5OH				
$^1/_{32}$-norm.	31·65	26·30	5·35	16·9
$^1/_8$-norm.	255·00	246·60	8·40	3·3
$^1/_4$-norm.	480·00	469·7	10·35	2·2
$^1/_2$-norm.	1040·00	1028·80	11·20	1·1

sehr stark dissoziierten $CoCl_2$ und UrO_2Cl_2 in ihrer Adsorbierbarkeit geben organische Lösungsmittel, soweit die Versuche reichen, unempfindlich, anderseits wird die Adsorption von stark dissoziierten freien Säuren HCl und H_2SO_4 ausserordentlich stark durch organische Stoffe beeinflusst (s. weiter unten).

Fall b). Die absoluten Beträge der Adsorption können durch organische Lösungsmittel entweder vermehrt oder vermindert werden. Der erste Fall ist an der Adsorption von KJ, KOH, $CuCl_2$, $FeCl_2$ im wässerigen Alkohol beobachtet worden, der zweite Fall an CdJ_2 und Essigsäure (s. Tabelle 18).

Fall c). Die Adsorptionsisotherme ist manchmal sehr stark durch die organischen Lösungsmittel beeinflusst. Schon bei der Essigsäure ist eine Abflachung der Kurve bemerkbar. Das gleiche hat auch Rakowsky an der Adsorption von $NaOH$ durch Stärke in wässerigem Alkohol beobachtet. Aber die Änderungen, welche die Adsorptionsisothermen der starken Säuren durch Zusätze von organischen Lösungsmitteln erleiden, sind weit eigentümlicher. In wässeriger alkoholischer Lösung erreicht z. B. die Adsorption schon bei einer relativ kleinen Konzentration der Säure einen Wert, welcher sich unabhängig von weiterer Konzentrationserhöhung der Säure erweist. Die betreffenden Kurven verlaufen daher als Isothermen der dritten Art (vgl. Abschnitt III).

Tabelle 19.

	C_1	C_2	A_n
1. H_2SO_4 in abs. CH_3OH			
$^1/_{32}$-norm.	32·00	14·35	17·65
$^1/_{8}$-norm.	127·00	108·40	18·60
$^1/_{4}$-norm.	246·00	227·65	18·35
$^1/_{1}$-norm.	995·00	974·80	20·20
$^2/_{1}$-norm.	1953·00	1935·90	17·10
2. HCl in 85%igem C_2H_5OH			
$^1/_{80}$-norm.	12·60	9·05	3·55
$^1/_{8}$-norm.	129·00	123·65	5·35
$^1/_{2}$-norm.	490·00	484·80	5·20
$^1/_{1}$-norm.	1000·00	995·10	4·90
3. HCl in abs. CH_3OH			
$^1/_{32}$-norm.	32·40	25·75	6·65
$^1/_{16}$-norm.	61·00	54·15	6·85
$^1/_{8}$-norm.	131·00	123·70	7·30
$^1/_{4}$-norm.	254·00	246·25	7·75
$^1/_{2}$-norm.	512·00	505·90	6·10
4. HCl in 60%igem C_2H_5OH			
$^1/_{8}$-norm.	126·50	124·00	2·50
$^1/_{2}$-norm.	496·50	494·50	2·00

Die adsorbierten absoluten Mengen der Säure fallen sogar manchmal mit dem Ansteigen der Gesamtkonzentration derselben, so dass die Kurve eine Neigung zur Abszissenachse erhält (s. Fig. 3 und Tabelle 19).

Ohne irgendeine Hypothese über die tatsächliche Ursache der beschriebenen Beobachtungen auszusprechen, kann man formell vermuten, dass die Abflachung der Isotherme (der Fall der Essigsäure) einer Herabsetzung der Adsorption an der Grenzoberfläche fest-flüssig im Vergleich mit dem Eindringen des Stoffes in das Innere des Adsorbens, dagegen das Auftreten der Isotherme der dritten Art einer überwiegenden Rolle dieser Oberfläche in der Adsorptionserscheinung zuzuschreiben sei.

B) Adsorption aus Lösungsmittelgemischen.

Die Frage wurde einmal theoretisch von Freundlich in seiner ersten Abhandlung über die Adsorption diskutiert, der Verfasser hat aber kein erschöpfendes experimentelles Material weder in dieser, noch in seinen späteren Mitteilungen in der betreffenden Hinsicht gegeben, so dass eine eingehende Untersuchung uns wünschenswert erschien.

Tabelle 20.

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
A) CdJ_2 $^1/_8$-norm. in wässerigem Äthylalkohol (Fig. 5, Kurve 2)				
0% Alkohol	125·60	32·85	94·00	74·8
10 „ „	125·75	51·90	73·85	58·5
40 „ „	124·75	74·50	50·25	40·2
99 „ „	126·00	98·95	27·05	21·5
B) CH_3COOH $^1/_{40}$-n. in wässerigem Methylalkohol (Fig. 5, Kurve 4)				
0% Alkohol	25·30	3·90	20·65	82·0
20 „ „	24·00	15·50	8·50	35·4
50 „ „	25·20	21·70	3·50	13·9
100 „ „	25·60	23·80	1·80	7·0
C) HCl $^1/_{40}$-n. in Gemischen v. Azeton u. Methylalkohol (Fig. 6, Kurve 4)				
0% Alkohol	25·90	9·20	15·70	65·0
50 „ „	25·40	18·00	7·40	29·0
100 „ „	24·75	18·80	5·95	24·0
D) HCl $^1/_{40}$-n. in Gemisch. v. Äthyläther und Methylalkohol (Fig. 6, Kurve 3)				
0% Alkohol	26·00	8·20	17·80	68·5
50 „ „	24·35	15·95	8·40	34·5
100 „ „	24·75	18·80	5·95	24·0

Tabelle 20 (Fortsetzung).

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
E) $CuCl_2$ $^1/_{40}$-n. in Gemischen v. Äthylacetat u. Methylalk. (Fig. 6, Kurve 2)				
0% Alkohol	25·50	0·00	25·50	100·0
10 „ „	25·25	2·50	22·75	90·5
50 „ „	25·10	9·75	16·35	65·0
110 „ „	25·90	8·60	16·30	63·0
F) J_2 $^1/_{10}$-n. in Gemischen v. Toluol u. Benzin (0·5 g Kohle [Fig. 6, Kurve 6])				
0% Toluol	80·20	21·15	59·05	73·8
25 „ „	80·60	36·40	44·20	55·0
50 „ „	81·00	46·25	34·75	42·9
100 „ „	82·75	58·35	24·40	29·5

Wenn wir die an der Adsorptionserscheinung sich beteiligenden Stoffe, d. i. das Adsorbens, den adsorbierbaren Stoff und das Lösungsmittel, als ein ganzes System betrachten, so sind im bezug auf die Adsorption aus Flüssigkeitsgemischen von verschiedener Zusammensetzung drei Möglichkeiten zu unterscheiden.

1. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Adsorption ceteri paribus von der Zusammensetzung des Gemisches von zwei Lösungsmitteln darstellt, verläuft zwischen den Punkten, die den reinen Lösungsmitteln entsprechen, zwar gegen die Abszissenachse konvex, doch ohne einen absoluten Minimum- oder Maximumpunkt aufzuweisen. Wir haben eine solche Erscheinung an wässerigen alkoholischen Lösungen von CdJ_2 und Essigsäure beobachtet, ebenso an der Adsorption von $CuCl_2$ in Gemischen von Alkohol und Äthylacetat, an der Adsorption von Salzsäure in Gemischen von Aceton und Alkohol oder Äther und Alkohol, und an der Jodadsorption in Gemischen von Toluol und Benzin (s. Tabelle 20 und Fig. 5).

Auf der Abszissenachse ist die prozentische Zusammensetzung des Lösungsmittels aufgetreten.

Auf der Ordinate I sind die adsorbierten Mengen in reinem Wasser, auf die Ordinate II diejenigen in reinem Alkohol aufgetragen.

Die Kurve 1 entspricht der Adsorption von HCl
„ „ 2 „ „ „ „ CdJ_2
„ „ 3 „ „ „ „ $CuCl_2$
„ „ 4 „ „ „ „ Essigsäure
„ „ 5 „ „ „ „ KJ.

Für die KJ-Kurve ist die Ordinateneinheit zweimal grösser gewählt, als für die übrigen Kurven.

Auf der Abszissenachse ist die prozentische Zusammensetzung des Lösungsmittels aufgetragen.

Auf der Ordinate I sind die adsorbierten Mengen in reinem Wasser bzw. reinem Alkohol aufgetragen, auf der Ordinate II diejenigen — in anderen reinen Lösungsmitteln.

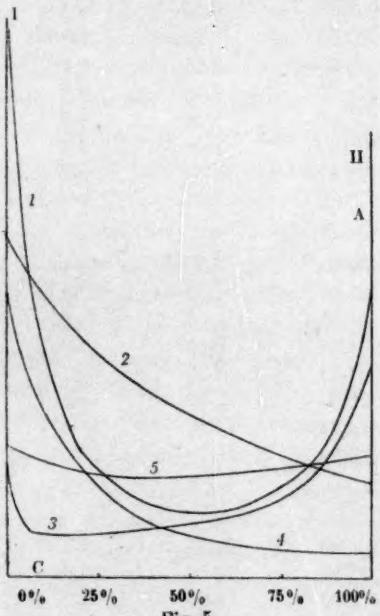


Fig. 5.

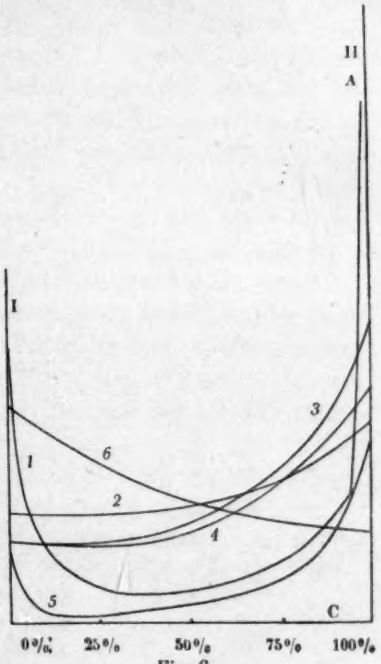


Fig. 6.

Die Kurve 1 entspr. der Adsorption von HCl in wässerigem Aceton
" " 2 " " " " $CuCl_2$ in $CH_3OH + CH_3COOE$,
" " 3 " " " " HCl in $CH_3OH + (C_2H_5)_2O$,
" " 4 " " " " HCl in $CH_3OH + CH_3COCH_3$,
" " 5 " " " " $CuCl_2$ in wässerigem Aceton,
" " 6 " " " " J_2 in Benzin (Ordinat I) + Toluol (Ordinat II).

2. Die obengenannte Kurve durchläuft einen Minimumpunkt zwischen den beiden Punkten, welche den reinen Lösungsmitteln entsprechen.

Dieser Fall wurde von uns bis jetzt ausschliesslich an wässerigen Lösungsmitteln beobachtet, nämlich an der Adsorption von $CuCl_2$, $AgNO_3$, HCl, KJ in Gemischen von Alkohol und Wasser, sowie auch an $CuCl_2$ und HCl in Gemischen von Aceton und Wasser (s. Tabelle 20 und Fig. 5 und 6).

Tabelle 21.

	C_1	C_2	A_n	$\frac{A_n \times 100}{C_1}$
A) HCl $^1/_4$-norm. in wässerigem Äthylalkohol (Fig. 5, Kurve 1)				
0% Alkohol	250·5	235·0	15·20	6·1
5 „ „	249·2	240·75	8·45	3·4
10 „ „	245·6	239·45	6·15	2·5
20 „ „	255·2	251·96	3·24	1·3
40 „ „	252·0	249·65	2·35	0·9
50 „ „	251·0	249·0	2·00	0·8
75 „ „	254·0	251·65	2·35	0·9
85 „ „	248·6	245·02	3·58	1·4
99 „ „	251·8	243·8	8·00	3·2
B) HCl $^1/_{40}$-norm. in wässerigem Aceton (Fig. 6, Kurve 1)				
0% Aceton	24·90	16·00	8·70	35·4
5 „ „	24·60	21·65	2·95	12·2
20 „ „	25·40	24·35	1·05	4·1
50 „ „	25·00	24·05	0·95	3·8
75 „ „	26·15	24·40	1·75	6·7
95 „ „	24·85	21·30	3·65	14·5
98 „ „	25·88	14·18	11·70	45·0
100 „ „	25·90	9·20	16·70	65·0
C) $CuCl_2$ $^1/_8$-norm. in wässerigem Äthylalkohol (Fig. 5, Kurve 3)				
0% Alkohol	124·65	103·30	21·35	17·1
2 „ „	123·10	109·80	13·30	10·8
10 „ „	120·00	112·00	8·00	6·7
75 „ „	125·25	106·60	18·65	14·9
99 „ „	123·75	70·95	52·80	42·7
D) $CuCl_2$ $^1/_{40}$-norm. in wässerigem Aceton (Fig. 6, Kurve 5)				
0% Aceton	25·00	15·25	9·75	39·0
5 „ „	24·00	21·75	3·25	13·5
25 „ „	25·75	24·40	1·35	5·3
50 „ „	26·25	23·50	2·75	10·9
75 „ „	25·25	18·75	6·50	25·7
100 „ „	25·65	0·75	24·90	97·0
E) $AgNO_3$ $^1/_{10}$-norm. in wässerigem Methylalkohol.				
0% Alkohol	96·50	55·00	41·50	43·0
25 „ „	104·50	72·60	32·00	30·6
50 „ „	98·50	69·00	29·50	30·0
75 „ „	100·00	64·40	36·10	36·0
100 „ „	100·00	52·25	47·75	47·1

Ausserdem sind einige Fälle beobachtet worden, welche wegen der Löslichkeitsverhältnisse nicht an Gemischen von allen möglichen Zusammensetzungen untersucht werden konnten und doch in der Nähe der reinen Lösungsmittel zu deutlichen Ergebnissen führen. Zum Beispiel die Adsorption von $CuCl_2$ in Gemischen von Äthylazetat mit Wasser: Einerseits wird $CuCl_2$ aus einer reinen $^1/_{40}$-normalen Äthylazetatlösung sehr stark (praktisch vollständig) adsorbiert. Das Wasser zu dieser Lösung bis zur Sättigung zugesetzt vermindert zwar die Adsorption von $CuCl_2$ merklich, doch jedenfalls unbedeutend (bis 92%). Anderseits wird $CuCl_2$ aus reinem Wasser ziemlich energisch adsorbiert (im Betrage yon 39%) und dabei hemmt der Zusatz des Äthylazetats völlig die Adsorption von $CuCl_2$. Es muss also die oben genannte Kurve zwischen den Punkten, welche den reinen Lösungen entsprechen, bis zur Abszissenachse herunterfallen.

3. Die Kurve durchläuft einen Maximumpunkt und ist daher gegen die Abszissenachse konkav. Es ist mit Sicherheit kein entsprechender Fall beobachtet worden. Doch ist im Falle HCl + Äther + Wasser eine Andeutung über einen komplizierten Verlauf der Kurve, welche einen Maximum- und einen Minimumpunkt aufweist. In der Tat ist die Adsorption von HCl aus dem reinen Äther sehr stark und wird durch Wasserzusatz (bis zur Sättigung des Äthers) noch merklich erhöht (79% statt 69%). Dagegen lässt sich beim Zusatz von Äther zu der wässerigen Salzsäurelösung eine „Vergiftung" der Adsorption der Salzsäure beobachten.

Alle diese Tatsachen sprechen für einen spezifischen Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorptionserscheinungen, welcher sich allerdings nicht nur an der festen, sondern auch in der flüssigen Phase geltend macht.

Will man auf Grund dieser Ergebnisse den Verlauf der oben beschriebenen Kurven, welche einen absoluten Minimumpunkt aufweisen, zu erklären versuchen, so ist folgendes zu beachten: In den organischen Lösungsmitteln werden zweifellos komplizierte Solvate und komplexe Moleküle gebildet, welche in verschiedenem Grade absorbierbar sind und durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Anderseits lassen sich analoge Überlegungen für die Solvate, welche in wässerigen Lösungen entstehen, aufstellen. Man kann auch für diese Solvate eine Zersetzung vermuten, diesmal durch die organischen Lösungsmittel, d. i. auch eine Art der „Hydrolyse", welche von Walden sehr treffend als „Solvolyse" bezeichnet wird. Durch die relative Beständigkeit der verschiedenen Solvate und deren relative Adsorbier-

barkeit wird offenbar der allgemeine Verlauf der ganzen Erscheinung und der zugehörigen Kurven bedingt.

VII. Adsorbierbarkeit als eine allgemeine Eigenschaft der Stoffe.

Die Adsorption wird, wie oben mehrmals betont, von den meisten Autoren als eine Erscheinung betrachtet, welche sich an der Grenzoberfläche fest-flüssig abspielt. Die wichtige Rolle der Oberflächenspannung für die Adsorptionserscheinungen, sowie auch derjenigen Kräfte überhaupt, welche sich an der festen Oberfläche äussern, kann nicht bezweifelt werden. Doch scheint uns der Schluss von Freundlich, dass die Adsorption ausschliesslich eine Oberflächenerscheinung sei, bedenklich zu sein. Es wäre vielleicht richtiger, anzunehmen, dass in verschiedenen Fällen, welche sich durch den Verlauf der Adsorptionsisothermen unterscheiden lassen, entweder die kapillaren oder die molekularen Kräfte in den Vordergrund treten.

Wäre überhaupt ein stetiger Übergang von der festen zu der flüssigen Phase möglich, so würde die Adsorption zu einer einfachen Verteilung des gelösten Stoffes werden und würde (abgesehen von den Diffusionsgeschwindigkeiten) ein Maass für das Verhältnis der Stärke der molekularen Kraftfelder der festen und der flüssigen Phase darstellen. Durch den reellen Anteil, welchen die Diffusionserscheinungen und die Oberflächenspannung an der Gesamterscheinung nehmen, wird ein solches fingiertes Schema mehr oder weniger geändert. Doch können poröse, lockere, adsorptionsfähige Körper, mit Kapillaren durchlöchert, welche allmählich die molekularen Dimensionen erreichen, als Gebilde gelten, welche diesem fingierten Schema nahe stehen, indem sie bis zu einem gewissen Grade den Übergang festflüssig abstufen, und das allmähliche Auftreten der molekularen Kräfte bedingen und erleichtern. Dagegen sind die kristallinischen Flächen für fremde Moleküle sozusagen spiegelartig, so dass die ersteren nach dem treffenden Ausdruck von R. Marc „gesättigt“ erscheinen. Diese beiden Grenzfälle sind einander entgegengesetzt, und beide beanspruchen ein Interesse.

In seinen schönen Arbeiten über die Adsorption an Kristallen hat R. Marc die Meinung ausgesprochen, es sei die Adsorption als erstes Stadium des Kristallisationsvorganges zu betrachten. Es scheint uns berechtigt zu sein, diesen Gedanken noch allgemeiner zu fassen. So ist in der Tat die Kristallisation nichts anderes, als ein Streben zum Gleichgewicht, das sich durch eine Ausscheidung vom gelösten Stoff

auf der festen Phase äussert. Dasselbe lässt sich auch von der Adsorption behaupten, abgesehen von der Zeiteinheit und mit dem Unterschiede, dass dabei der gelöste Stoff nicht auf seinen eigenen Kristallen, sondern auf dem Adsorbens ausgeschieden wird.

Durch diese Überlegungen kommen wir zum Schluss, dass dieselben Einflüsse, welche auf die Löslichkeitsgleichgewichte (das sind Kristallisationsgleichgewichte) ausgeübt werden, auch bei der Adsorption zum Vorschein kommen können. Dadurch erhält die gegenseitige Wirkung der Elektrolyte mit gleichnamigen Ionen bei der Adsorption dieselbe Bedeutung, wie eine analoge Löslichkeitsbeeinflussung, obgleich nicht unbedingt notwendig ist, dass jeder Faktor, welcher auf die Löslichkeit wirkt, dieselbe Wirkung auf die Adsorption ausübe: bei dieser letzteren können gewiss viel kompliziertere Erscheinungen eintreten. Jedoch wenn Jod z. B. aus wässerigem Alkohol stärker adsorbiert wird, als aus reinem Alkohol, wie es tatsächlich der Fall ist, so kommt es, nach unserer Auffassung, auf dasselbe heraus, wie bei einer Jodausscheidung, welche durch Wasserzusatz zu einer alkoholischen Lösung hervorgerufen wird. Ebenso ist eine Adsorptionserhöhung der Salzsäure in Gegenwart von Chlorkalium einer Aussalzung des Chlorwasserstoffs durch Kochsalz aus einer wässerigen Lösung vollständig analog. Es sind auch mehrere Beobachtungen, welche von Tanret, Hantzsch, sowie auch von Dawson und Mc Craw über die Einflüsse verschiedener Salze auf die Verteilung von Stoffen zwischen zwei flüssigen Phasen gemacht worden, unseren Beobachtungen wirklich sehr ähnlich (z. B. die Reihen von Tanret oder die kombinierte Wirkung von Anionen und Kationen in den Versuchen von Dawson und Mc Craw). Auch die Schlüsse, welche von diesen Verfassern aus ihren Versuchen gezogen werden, stehen zu unseren Betrachtungen sehr nahe, obgleich der Begriff des molekularen Kraftfeldes nicht wörtlich zum Ausdruck kommt. Es kommt jedoch der Grundgedanke auf dasselbe heraus, indem in Worten oder stillschweigend die Wirkung der molekularen Kräfte, welche von undissoziierten Molekeln ausgeübt werden, angenommen wird (vgl. besonders Hantzsch).

Es ist weiter eine Analogie der von uns beobachteten Reihen mit denjenigen, welche in der Kolloidchemie öfters vorkommen, nicht zu verkennen, wenn auch die beiden nicht zusammenfallen. Eigentlich stimmen auch die Reihen, welche im Bereiche der Kolloidchemie für verschiedene Vorgänge erhalten werden, miteinander nicht völlig überein, so dass es nicht befremdend erscheint, dass merkliche Unter-

schiede zwischen unseren Reihen und denjenigen von Hofmeister oder anderen, welche bei den kolloidchemischen Vorgängen beobachtet worden sind, bestehen. Selbstverständlich sind die Oberflächeneigenschaften der kolloiden Teilchen so ausserordentlich von denjenigen der Körper mit gewöhnlichen Dimensionen verschieden, dass die Adsorptionserscheinungen, sich an beiden Arten von Körpern abspielend, unbedingt spezifische und ausgesprochene Unterschiede aufweisen müssen und daher nicht ohne weiteres identifiziert werden dürfen. Doch ist eine weitgehende Analogie nicht ausgeschlossen, und dadurch kommt der Gedanke nahe, dass auch in der Kolloidchemie nicht nur die freien Ionen mit ihren elektrischen Ladungen, sondern auch die undissoziierten Molekeln mit ihren Kraftfeldern, welche auch eine gewisse Polarität besitzen können, eine wichtige Rolle spielen.

In der letzten Zeit ist auch bei rein chemischen Vorgängen der Anteil, welcher den undissoziierten Molekülen zukommt, mehr und mehr ins Auge gefasst worden. Es genügt nämlich, die bahnbrechenden Arbeiten von Arrhenius, Bredig und Goldschmidt mit ihren Schülern bzw. Mitarbeitern zu zitieren oder an die wichtige und umfangreiche Frage über die sogenannten „Neutralsalzwirkungen" zu denken. Wir sind daher berechtigt, unsere Ergebnisse auch auf rein chemische Vorgänge anzuwenden.

Herr R. Marc hat bereits, wie oben gesagt, die Adsorptionserscheinung als erstes Stadium des Kristallisationsvorganges ausgesprochen. Wäre es nicht zulässig, die Adsorptionserscheinung überhaupt als eine Äusserung zwar molekularer doch chemischer Kräfte, für das erste Stadium der heterogenen, vielleicht im allgemeinen derjenigen chemischen Reaktionen zu halten, welche nicht ausschliesslich aus einem Ionenaustausch bestehen.

Es sind bekanntlich viele Andeutungen dafür vorhanden, dass jede komplizierte Reaktion auf das erste bimolekular verläuft, was einerseits zu einer Vermutung Anlass gibt, dass jede Reaktion (ein reines Ionenspiel ausgeschlossen) zuerst als ein Additionsvorgang und dann als eine intramolekulare Zersetzung sich abspielt, etwa damit analog, was wir bei der $CuCl_2$-Adsorption durch Kohle oder v. Bemmelen an der HCl-Adsorption durch SnO_2 beobachtet haben (vgl. oben Abschnitt III); somit erhält der Knickpunkt der zugehörigen Adsorptionsisothermen eine Bedeutung, die an eine Zersetzungsspannung erinnern kann.

Ob diese Gedanken sich auch experimentell brauchbar erweisen

können, soll zurzeit dahingestellt bleiben. Es scheinen doch jedenfalls im Bereiche der eigentlichen Adsorptionserscheinungen die von uns beobachteten Tatsachen sowie die oben skizzierten Analogien den allgemeinen Schluss zu gestatten, dass die undissoziierten Molekel, das sind die Kräfte des molekularen Feldes an der Adsorption einen wichtigen, wenn nicht einen überwiegenden Anteil nehmen und dass daher die ganze Adsorptionsfrage nicht nur als Kapillarchemie, sondern auch als Molekularchemie aufzufassen wäre.

Schlüsse und Ergebnisse.

1. Die Adsorption ist eine Äusserung der Kräfte und Eigenschaften vorwiegend der undissoziierten Moleküle.

2. Das Adsorbens nimmt in der Adsorptionserscheinung nicht nur durch seine elektrokapillaren Kräfte teil, sondern auch durch seine molekularen Kräfte überhaupt. Somit ist die Adsorption nicht nur als Kapillarchemie, sondern auch als Molekularchemie zu behandeln.

3. Die Adsorptionserscheinungen erweisen sich als kompliziertes Resultat der Molekularkräfte des Adsorbens, des adsorbierenden Stoffes und des Lösungsmittels.

4. Das Adsorbens übt ein bestimmtes Kraftfeld aus, welches von chemischen Eigenschaften der an der Adsorption sich beteiligenden Stoffe abhängig ist und daher eine gewisse Spezifität erweist. Für das Auftreten einer energischen Adsorptionsfähigkeit sind zwei Bedingungen nötig: eine differenzierte Struktur und bestimmte chemische Eigenschaften des Adsorbens selbst oder seiner Beimengungen, wobei jedoch eine chemische Reaktion nicht unbedingt stattzufinden braucht.

5. Das molekulare Kraftfeld des adsorbierenden Stoffes hängt von seiner Zusammensetzung ab. Die Reihen verschiedener Verbindungen mit gleichnamigen Anionen oder Kationen nach ihrer Adsorbierbarkeit geordnet weisen eine eigentümliche Regelmässigkeit auf.

A) Die Reihe der Verbindungen von verschiedenen Kationen mit einem und denselben Anion werden in Gruppen nach der Valenz der Kationen geordnet. In jeder Gruppe bemerkt man einen Einfluss des Atomgewichtes des Kations und dessen Beziehung zu dem periodischen System der Elemente; ausserdem wird durch die Lage des Wasserstoffatoms die gesamte Reihe in zwei Gruppen geteilt: die edlen und die unedlen Metalle.

B) Die Reihe der Verbindungen von verschiedenen Anionen mit einem und demselben Kation wird nach Gruppen geordnet, welche ähnliche Typen von Verbindungen enthalten und dabei in der Reihenfolge:

$$H_3XO_3 \longrightarrow H_3XO_4 \longrightarrow H_2XO_4 \longrightarrow HXO_3 \longrightarrow HXO_4.$$

Die Halogen- und organischen Verbindungen werden in die gesamte Reihenfolge mehr oder weniger regelmässig eingeschaltet. In jeder Gruppe eines bestimmten Typus ist deutlich der Einfluss vom Atomgewichte der Anionen auf die Reihenfolge derselben bemerkbar.

6. Die Adsorption aus Gemischen von zwei Stoffen geschieht spezifisch für jedes Paar derselben, steht nicht im unmittelbaren Zusammenhange mit dem relativen Dissoziationsgrad und wird nicht einfach durch eine Konkurrenz beim Eintritt der beiden einzelnen Stoffe in die feste Phase erschöpfend erklärt, wie es der Verdrängungssatz verlangt.

7. Der gegenseitige Einfluss der Stoffe auf ihre Adsorption äussert sich auch in der flüssigen Phase infolge der Änderung des Molarisationsgrads oder der Bildung von komplexen Molekülen und Solvaten.

Unter anderen sind folgende Fälle beobachtet worden:

A) Gegenseitige Erhöhung der Adsorption von beiden adsorbierenden Stoffen.

B) Änderung des Adsorptionsgrades eines Stoffes in Gegenwart eines anderen, welcher selbst praktisch nicht merklich adsorbiert wird. Z. B. die Wirkung von Neutralsalzen auf die Adsorption von Säuren, Alkalien und anderen Salzen mit gleichnamigen Ionen.

8. Die Rolle des Lösungsmittels in den Adsorptionserscheinungen äussert sich nicht nur in der Selbstadsorption, sondern ist viel wichtiger und allgemeiner. Dank seinem Kraftfelde konkurriert das Lösungsmittel mit dem Adsorbens bei der Verteilung des adsorbierenden Stoffes zwischen der festen und flüssigen Phase.

9. Durch die Untersuchung der Adsorption aus gemischten Lösungsmitteln wird diese Betrachtungsweise bestätigt und dabei lassen sich zwei Typen und Kurven beobachten, welche die Abhängigkeit der Adsorption von der Zusammensetzung der binär-gemischten Lösungsmittel darstellen:

A) Die Adsorption weist ein absolutes Minimum für eine bestimmte Zusammensetzung des binären Lösungsmittelgemisches auf.

B) Alle Gemische von zwei Lösungsmitteln haben einen mittleren Adsorptionsgrad zwischen denjenigen, welche den beiden reinen Lösungsmitteln entsprechen.

10. Die Adsorptionsvorgänge haben einen nahen Zusammenhang mit den Löslichkeitserscheinungen und mit einigen Tatsachen aus dem Gebiete der chemischen Kinetik, überhaupt mit allen denjenigen Erscheinungen, in welchen der Anteil der undissoziierten Moleküle sich äussern kann und in welcher der Einfluss von „Neutralsalzen" zum Vorschein kommt. Alle solche Erscheinungen können als Äusserungen des molekularen Kraftfeldes betrachtet werden.

Moskau, Technische Hochschule. März 1919.

Zur Theorie der binären Gemische VI[1].

Die Kompressibilität binärer Gemische.

Von

F. Dolezalek und F. Speidel.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Berlin.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 19.)

A. Allgemeines.

Der vor zehn Jahren (Abhandlung I) entwickelten neuen Theorie der Lösungen beliebigen Gehaltes liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Additivität der Eigenschaften, welche bis dahin nur den verdünnten Lösungen zuerkannt wurde, den flüssigen Gemischen (und wahrscheinlich auch den festen) ganz allgemein zukommt, und dass die beobachteten häufigen starken Abweichungen von dieser Additivität ausschliesslich chemischen Vorgängen (Bildung von Verbindungen, Spaltung von Doppelmolen u. dgl.) zuzuschreiben sind. Unsere Theorie konnte infolge ihrer überraschenden Einfachheit an zahlreichen Gemischen von Kohlenstoffverbindungen, verflüssigten Gasen, flüssigen, nicht ionisierten Salzen von Schwermetallen, kurz an fast allen Arten flüssiger Gemische exakt zahlenmässig geprüft und bestätigt werden. Diese Prüfung hat sich bisher erstreckt auf die Dampfdrucke der Gemische, auf die Volumenverhältnisse und Dichte, das langwellige Refraktionsvermögen, die spezifische Wärme und innere Reibung.

Im nachstehenden ist die Prüfung ausgedehnt worden auf die Kompressibilität der Gemische. Hier waren besonders interessante Resultate zu erwarten, da einerseits kein Zweifel besteht, wie sich

[1] Die Abhandlungen I—V s. Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910); **83**, 40 (1913); **83**, 45 (1913); **93**, 585 (1900).

bei reinem additiven Verhalten die Kompressibilität der Gemische aus den Werten für die einzelnen Komponenten zusammensetzt, wodurch eine sehr sichere Prüfung der Theorie möglich wird. Andererseits muss nach bekannten thermodynamischen Prinzipien durch beträchtliche Erhöhung des äusseren Druckes eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtszustandes hervorgerufen werden, was in den Kompressibilitätskurven zum Ausdrucke kommen wird. Messungen der Zusammendrückbarkeit sind daher besonders geeignet, um den Nachweis für das Vorhandensein der behaupteten Gleichgewichtszustände in den Gemischen zu erbringen.

1. Ideale Gemische.

Im Sinne unserer Theorie ist unter „idealem Gemisch" ein solches zu verstehen, dessen Komponenten nur aus Einfachmolen bestehen und die sich gegenseitig nicht binden. Bei einem idealen Gemisch ist die Mischungswärme null; bei Herstellung der Mischung tritt weder Kontraktion noch Dilatation ein, die Volumina sind streng additiv.

Die Partialdrucke der Mischungskomponenten über dem Gemisch verlaufen genau geradlinig mit den analytischen Molenbrüchen. Ebenso gilt Additivität der spezifischen Wärme u. dgl. Es gibt, besonders bei höheren Temperaturen, zahlreiche Gemische, welche dieses ideale Verhalten zeigen. Eingehend untersucht ist z. B. das Gemisch Benzol-Äthylenchlorid, welches oberhalb 30° C. in allen seinen Eigenschaften strenge Additivität aufweist.

Bei einem solchen idealen Gemisch muss sich daher auch die Kompressibilität additiv aus den Werten der Komponenten ableiten lassen.

Unter Kompressibilität sei hier, wie üblich, der Ausdruck verstanden:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (1)$$

d. h. die Kompressibilität bedeutet die Volumenverminderung, welche die Volumeneinheit bei konstanter Temperatur durch Erhöhung des Druckes um eine Einheit erfährt.

Bei rein additivem Verhalten eines Gemisches aus zwei Flüssigkeiten A und B, deren Kompressibilitäten in reinem Zustand β_a und β_b sind, müsste die Zusammendrückbarkeit die gleiche sein, als wenn die Flüssigkeiten unvermischt in den Raum von 1 ccm übereinandergeschichtet wären. Massgebend für den Anteil jeder Komponente an

der Zusammendrückbarkeit des Gemisches ist daher das Teilvolumen derselben in 1 ccm Gemisch. Bezeichnen wir diese Grösse für die Flüssigkeiten A und B mit w_a bzw. w_b, so gilt für ein ideales Gemisch:

$$\beta = w_a \cdot \beta_a + w_b \cdot \beta_b. \tag{2}$$

Natürlich ist definitionsgemäss stets

$$w_a + w_b = 1. \tag{3}$$

Die Grössen w sind der Bruch aus dem zur Herstellung der Mischung angewandten Volumen der einen Komponente durch die Summe der Volumina beider Komponenten vor der Mischung, sie entsprechen also dem hundertsten Teil der analytischen, volumprozentischen Zusammensetzung des Gemisches. Wir wollen die Grössen w daher im nachstehenden stets als „analytischen Volumbruch" bezeichnen.

Nach Gleichung (2) verläuft mithin die Kompressibilitätskurve bei einem idealen Gemisch geradlinig mit dem analytischen Volumbruch.

Da ferner in einem solchen Gemisch keine chemischen Gleichgewichtszustände vorliegen, die durch starke Druckvermehrung beeinflusst werden könnten, so muss auch bei hohen Drucken die β-Kurve ihre Geradlinigkeit unverändert beibehalten (vgl. Fig. 3).

2. Gegenseitige Bindung der Mischungskomponenten.

Bestehen die beiden Mischungskomponenten A und B wie im vorstehenden Fall nur aus Einfachmolen, lagern sie sich aber teilweise zu einer Molekülverbindung AB aneinander, so ist vom Standpunkte unserer Theorie folgender Verlauf der β-Kurve zu erwarten.

Die Mischung enthält jetzt drei Molekülgattungen, nämlich Einfachmole A, Einfachmole B und Verbindungsmole AB.

Tragen wir den analytischen Volumbruch (z. B. w_b) als Abszisse und die zugehörigen Kompressibilitäten als Ordinate auf, so werden wir jetzt nur dann einen geradlinigen Verlauf der β-Kurve bekommen, wenn die Kompressibilität der Verbindung gleich dem Mittelwert aus β_a und β_b ist, d. h. wenn:

$$\beta_{ab} = \frac{\beta_a \cdot \varphi_a + \beta_b \cdot \varphi_b}{\varphi_a + \varphi_b} \tag{4}$$

ist. Hierin bedeuten φ_a und φ_b die Molekularvolumina der reinen Flüssigkeiten A und B. Ferner muss die Bedingung erfüllt sein, dass bei Bildung der Verbindung keine merkliche Volumänderung (Kontraktion) eintritt, d. h., dass das Molvolumen der Verbindung

$$\varphi_{ab} = \varphi_a + \varphi_b \tag{5}$$

ist. Diese beiden Bedingungen dürften kaum je erfüllt sein. Die Messungen der Zusammendrückbarkeit reiner Flüssigkeiten zeigen, dass im allgemeinen der Wert von β mit zunehmendem Molekulargewicht rapide abfällt.

Die Kompressibilität der Verbindung β_{ab} wird daher wohl stets wesentlich kleiner sein als der obige Mittelwert zwischen β_a und β_b. Ausserdem wird auch stets die Bildung der Verbindung von einer Volumverminderung begleitet sein. Infolgedessen muss die beobachtete Kompressibilität stets kleiner sein als bei einer idealen Mischung.

Die β-Kurve muss daher unter der idealen Geraden verlaufen, sie muss zur Abszissenachse konvex sein (vgl. Fig. 4). Die stärkste Abweichung von der Geraden wird bei den mittleren Volumbrüchen liegen, da hier das Produkt aus den Konzentrationen der Moleküle A und B ein Maximum hat und daher, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, die grösste Menge an Verbindung gebildet wird.

Unsere Theorie verlangt nun, dass bei Berücksichtigung der Verbindungsbildung wieder völlige Additivität der β-Werte vorliegt. Bezeichnen wir also mit v_a, v_b und v_{ab} die Volumina an den noch freien Flüssigkeiten A und B und an Verbindung AB in 1 ccm Mischung, so gilt jetzt:

$$\beta = v_a\beta_a + v_b\beta_b + v_{ab}\beta_{ab}. \qquad (6)$$

Es fragt sich noch, wie sich der Charakter der β-Kurve verändern wird, wenn man von geringen Drucken zu hohen Drucken übergeht. Die Theorie lässt hier folgendes Verhalten erwarten: Die Kompressibilität reiner Flüssigkeiten fällt mit zunehmendem Druck ab, da bei Annäherung der Moleküle die thermische Abstossung wächst. Ausserdem zeigen die Messungen, dass diese Abnahme um so bedeutender ist, je grösser die Kompressibilität an sich ist. Auf den vorliegenden Fall übertragen bedeutet dies, dass mit zunehmendem Druck β_a und β_b schneller abfallen werden als β_{ab}. Die Unterschiede in den Kompressibilitäten der Mischungsbestandteile gleichen sich daher mit zunehmendem Druck mehr und mehr aus. Die β-Kurve wird also mit zunehmendem Druck immer weniger konvex werden.

Hierzu tritt noch eine weitere Wirkung des Druckes. Der Zusammentritt von einem Molekül A und einem Molekül B zu der Verbindung AB wird stets mit einer Volumverminderung verbunden sein. Demzufolge muss nach thermodynamischen Prinzipien die Verbindungsbildung durch den Druck vermehrt werden, d. h. die Moleküle der Mischung werden durch den Druck nicht nur genähert, sondern teilweise ineinander geschoben; zu der physikalischen Kompressibilität

addiert sich, sozusagen, noch eine chemische Kompressibilität. Die durch den chemischen Einfluss des Druckes bewirkte Vergrösserung der Zusammendrückbarkeit ist bei den mittleren Konzentrationen am bedeutendsten, weil diese die grösste Menge Verbindung enthalten. Die Gleichgewichtsverschiebung durch den äusseren Druck sucht also die Kurve konkav (zur Abszissenachse) zu gestalten. Bei geringen Drucken, wo die Kurve stark konvex ist, macht dieser Einfluss wenig aus. Mit wachsendem Druck tritt er aber immer mehr in Erscheinung und bewirkt im Verein mit dem oben geschilderten Verhalten, dass die Kurve schliesslich geradlinig wird und bei noch höheren Drucken konkav zur Abszissenachse verläuft.

Während also bei einem idealen Gemisch der Druck ohne Einfluss auf die Gestalt der β-Kurve ist, ist im Falle gegenseitiger Bindung der Komponenten ein bedeutender Druckeinfluss, bei hohen Drucken sogar ein Umschlagen der Kurve von konvexen in konkaven Verlauf zu erwarten.

3. Eine Komponente ideal, die andere Komponente teilweise assoziiert.

Wenn die eine Komponente des Gemisches, z. B. die Flüssigkeit A nur Einfachmole bildet, die andere Komponente (B) dagegen ausser Einfachmolen auch Doppelmole besitzt und keine gegenseitige Bindung erfolgt, so ergibt sich der zu erwartende Verlauf der β-Kurve durch folgende Überlegung.

Wenn beide Flüssigkeiten nur Einfachmole enthielten, so würde die Kompressibilität z. B. den durch die punktierte Linie in Fig. 9 wiedergegebenen geradlinigen (idealen) Verlauf aufweisen. Wenn nun aber die Mole B_1 teilweise zu Doppelmolen B_2 zusammentreten, so muss die Kompressibilität unter die ideale Gerade herabgedrückt werden, da die Doppelmole, ihrem hohen Molekulargewicht entsprechend, eine kleinere Kompressibilität besitzen werden als die Einfachmole B_1.

Die grösste Menge Doppelmole besitzt die reine Flüssigkeit B. In dem Masse wie B durch Zusatz von A verdünnt wird, zerfallen die Doppelmole immer mehr in Einfachmole. Die Depression der β-Kurve unter die Gerade ist daher bei der reinen Flüssigkeit B am beträchtlichsten und nimmt nach der A-Seite zu stetig ab. Die β-Kurve ist also nach der Abszissenachse zu konkav und schmiegt sich auf der A-Seite an die ideale Gerade an. Die Krümmung der Kurve ist also bei einem Gemisch mit Assoziation gerade umgekehrt wie bei einem Gemisch mit gegenseitiger Bindung der Komponenten. Die grösste Abweichung von der idealen Geraden liegt im ersteren

Fall bei der reinen assoziierten Flüssigkeit, in letzterem Fall dagegen, wie oben eingehend erörtert, bei mittleren Konzentrationen.

Unsere Theorie verlangt aber auch für ein Gemisch mit assoziierten Komponenten ein rein additives Verhalten, wenn dem chemischen Vorgang der Bildung von Doppelmolen Rechnung getragen wird.

Bezeichnen wir mit v_a, v_1 und v_2 die wahren Volumbrüche von Einfachmolen A, Einfachmolen und Doppelmolen B und mit β_a, β_1 und β_2 die zugehörigen Kompressibilitäten der Molekülarten in reinem Zustand, so ergibt sich die Kompressibilität der Mischung zu:

$$\beta = v_a\beta_a + v_1\beta_1 + v_2\beta_2. \tag{7}$$

Die reine Flüssigkeit B ist in diesem Fall auch ein Gemisch von Einfachmolen und Doppelmolen, und zwar dasjenige Gemisch, welches die grösste Menge Doppelmole enthält. Sind in der reinen Flüssigkeit B die Volumbrüche v_1' bzw. v_2', so ist die Kompressibilität der Flüssigkeit B:

$$\beta_b = v_1'\beta_1 + v_2'\beta_2. \tag{8}$$

Diese Beziehung kann man benutzen, um in obiger Gleichung für β eine der nicht direkt messbaren Grössen β_1 oder β_2 durch die messbare Grösse β_b zu ersetzen.

Die Veränderungen, welche die β-Kurve bei Übergang zu höheren Drucken erfährt, lassen sich auch bei einem Gemisch mit assoziierter Komponente leicht theoretisch vorhersehen. Wie bereits oben erwähnt, ist im allgemeinen die Kompressibilität um so grösser, je kleiner das Molekulargewicht ist. Die Kompressibilität der Einfachmole β_1 ist daher wesentlich grösser als diejenige der Doppelmole β_2. Der Abfall der Zusammendrückbarkeit mit wachsendem Druck ist aber um so stärker, je grösser β an sich ist. Mit zunehmendem Druck wird also β_1 wesentlich schneller abfallen als β_2. Die Unterschiede zwischen β_1 und β_2, welche die Krümmung der Kurve verursachen, werden kleiner und β_b nähert sich dem idealen Wert β_1. Mit zunehmendem Druck wird also die β-Kurve immer flacher verlaufen.

Zu diesem physikalischen Einfluss des hohen Druckes gesellt sich noch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes, indem mit zunehmendem Druck die Zahl der Doppelmole vermehrt wird. Dies bedeutet aber eine Volumenverminderung.

Die Kompressibilität wird also durch die Gleichgewichtsverschiebung vergrössert und zwar entsprechend dem Gehalt an Doppelmolen. Dieser Einfluss ist mithin am wesentlichsten bei der reinen Flüssigkeit und vermindert sich mit zunehmender Verdünnung von B durch A.

Die Gleichgewichtsverschiebung durch den Druck bewirkt also ebenso wie der oben geschilderte Ausgleich von β_1 und β_2 ein Strecken der β-Kurve mit wachsendem Druck. Aus beiden Ursachen wird im Gebiet hoher Drucke die β-Kurve allmählich geradlinig werden und bei noch höheren Drucken eine zur Abszissenachse konvexe Gestalt annehmen.

Der Druckeinfluss ist also bei einem Gemisch mit einer assoziierten Komponente gerade umgekehrt wie bei einem Gemisch mit gegenseitiger Bindung.

4. Kompliziertere Fälle.

In den vorstehenden Abschnitten 1—3 ist der vom Standpunkte unserer Theorie zu erwartende Verlauf der Kompressibilitätskurve behandelt und zwar bei idealem Verhalten, bei gegenseitiger Bindung der Komponenten und für den Fall, dass eine Mischungskomponente assoziiert ist. Natürlich werden ausser diesen einfachsten Fällen auch kompliziertere vorkommen. So werden häufig nicht nur eine, sondern beide Mischungskomponenten assoziiert sein. Ferner wird häufig Assoziation der Komponenten und gegenseitige Anlagerung derselben vorliegen. Die β-Kurve stellt dann eine Übereinanderlagerung der obigen einfachen Fälle dar.

Wenn die Konstanten der Assoziation und gegenseitigen Bindung bekannt sind, lassen sich auch diese Fälle unschwer rechnerisch behandeln. Es empfiehlt sich jedoch zuvor, die obigen einfachsten Fälle der Theorie zahlenmässig an der Erfahrung zu prüfen. Wir haben daher zunächst die Kompressibilität solcher Mischungen gemessen, die nach früheren Untersuchungen vorzügliche Repräsentanten der obigen einfacheren Fälle sind.

B. Messanordnung.

Unter Kompressibilität ist im nachstehenden stets der Ausdruck 1 verstanden, d. h. der Kompressibilitätskoeffizient ist die Änderung der Volumeneinheit pro Druckeinheit bei konstanter Temperatur. Als Druckeinheit ist das kg pro qcm benutzt.

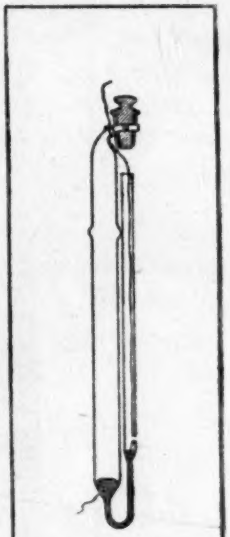
Die Messungen ergeben unmittelbar nicht den obigen Differentialquotienten, sondern die Druckvolumenkurve, aus welcher der Differentialquotient graphisch oder rechnerisch entnommen werden müsste. Bei der Durchrechnung der Messungen ergab sich jedoch eine so stetige Krümmung dieser Kurve, dass der den Messungen unmittelbar zu entnehmende Ausdruck:

$$\frac{2}{(V_1 + V_2)} \cdot \frac{(V_1 - V_2)}{(p_2 - p_1)} \qquad (9)$$

innerhalb der Messgenauigkeit mit dem obigen Differentialquotienten identisch ist, falls die Druckintervalle nicht zu gross gewählt werden.

Die Messungen wurden nach der Methode von Richards und Stull[1]) ausgeführt, welche wohl das einfachste und genaueste der bekannten Verfahren ist.

In einem Gefäss, wie es Fig. 1 darstellt, wird die zu untersuchende Flüssigkeit über Quecksilber abgesperrt und ihr Volumen durch Wägung bestimmt. In die Kapillare ist am unteren Ende eine Platinspitze angeschmolzen.



FIGUR 1

Die Quecksilbermenge wird zunächst so abgepasst, dass die Platinspitze bei der Versuchstemperatur die Oberfläche des Quecksilbers gerade berührt, was durch den Ausschlag eines elektrischen Messinstrumentes angezeigt wird, welches mit Platinspitze und Quecksilber in einem Stromkreis geschaltet ist.

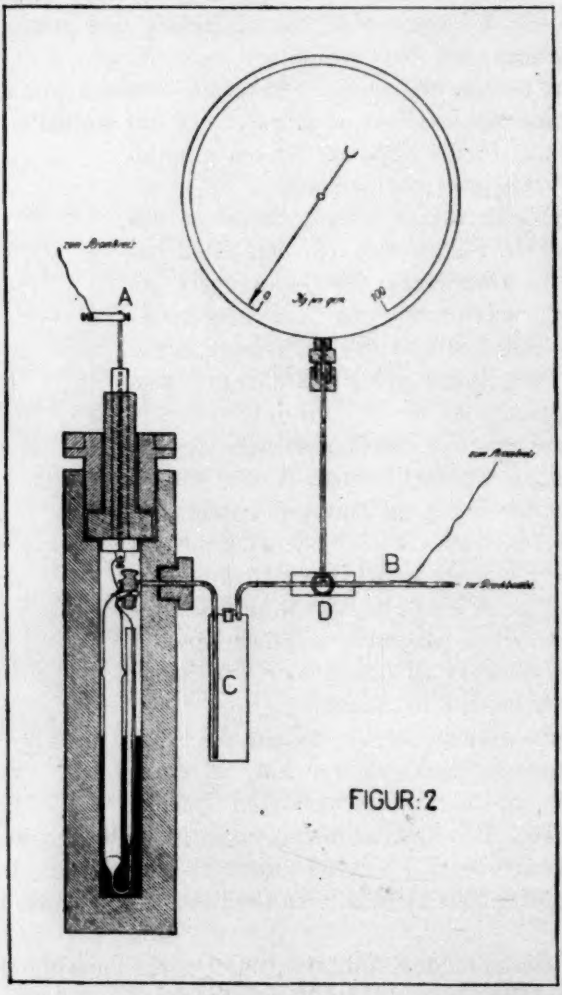
Der offene Schenkel des Glasgefässes ist über dem Quecksilber mit destilliertem Wasser gefüllt. Die Messung der Kompressibilität geschieht nun in der Weise, dass man in den offenen Schenkel eine kleine, abgewogene Menge Quecksilber hineinbringt, das Gefäss in eine Stahlbombe (Fig. 2) einsetzt und den Druck bestimmt, welcher benötigt wird, um den Kontakt zu öffnen bzw. bei Nachlassen des Druckes zu schliessen.

Die Volumenverminderung, welche die Flüssigkeit bei diesem Druck erfahren hat, ist dann durch das Volumen des hinzugefügten Quecksilbers gegeben. Das Quecksilbervolumen ist natürlich auf die Versuchstemperatur und den Versuchsdruck zu reduzieren. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens erhält man schliesslich die ganze Kompressibilitätskurve.

Infolge der störenden Adhäsion des Quecksilbers am Platindraht ist es vorteilhafter, nicht die Stromunterbrechung, sondern den Stromschluss zu beobachten, d. h. man erzeugt zunächst einen etwas zu hohen Überdruck und lässt den Druck allmählich sinken, bis der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 1 (1904).

Stromschluss erfolgt. Infolge der, besonders bei hohen Drucken, sehr bedeutenden Kompressionswärme muss man den Druck längere Zeit auf dem nahe richtigen Wert halten, bis der Temperaturausgleich erfolgt ist.



FIGUR 2

Sperrt man den Druckzufluss ab, so kann man an dem Stillstehen des Manometerzeigers den Temperaturausgleich erkennen.

Die Stahlbombe stand bei den Versuchen in einem elektrisch re-

gulierten Thermostaten[1]), welcher eine Temperaturkonstanz von 0,01° C. verbürgt.

Zur Erzeugung der geringen Drucke (bis 100 kg/qcm) diente Pressluft, die einer Stahlflasche entnommen wurde. Bei den grösseren Drucken wurde eine von Schäffer und Budenberg gelieferte Cailletetsche Pumpe verwandt, welche Drucke bis 1000 kg/qcm bequem herzustellen erlaubt. Bei den hohen Drucken kam die in Fig. 2 gezeichnete, mit Paraffinöl gefüllte Vorbombe in Fortfall.

Die benutzten Manometer wurden nach den Versuchen in der Fabrik der Firma Schäffer und Budenberg neu geprüft.

Alle Messungen sind bei der Temperatur von 24·6° C. ausgeführt. Bei hohen Drucken muss auch die Kompressibilität des Sperrquecksilbers berücksichtigt werden[2]). Dieselbe ist allerdings etwa zwanzigmal kleiner als diejenige der untersuchten Flüssigkeiten, ihre Nichtberücksichtigung würde aber immerhin einen Fehler von einigen Promille verursachen.

Die Kompressibilität des Quecksilbers war bei unserer Versuchstemperatur und bei den angewandten hohen Drucken nicht bekannt. Sie musste daher mittels der beschriebenen Methode zunächst bestimmt werden.

Die Resultate enthält folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Kompressibilität des Quecksilbers bei 24,6° C.

Mittlerer Druck in kg/qcm:	92	264	409	532	652
$\cdot 10^6 \cdot \beta_q$:	4·00	3·97	3·94	3·91	3·91

Der Abfall der Kompressibilität des Quecksilbers mit zunehmendem Druck ist also sehr gering. Für den vorliegenden Zweck genügt es, über das ganze Druckgebiet mit einem Wert von $\beta_q = 3{\cdot}95 \cdot 10^{-6}$ zu rechnen.

Die Berechnung der mit den Gemischen angestellten Versuche gestaltet sich nun folgendermassen:

Es sei:

p_1 der Schliessungsdruck des Kontaktes vor dem Hinzufügen einer neuen Quecksilbermenge,

p_2 die gleiche Grösse nach dem Hinzufügen des Quecksilbers,

[1]) Konstruktion desselben s. St. Jahn, Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 865.

[2]) Die Kompressibilität der gläsernen Gefässwände kann völlig vernachlässigt werden.

ΔV das hinzugefügte Quecksilbervolumen, reduziert auf den Druck p_2,

V_q das gesamte, vor dem Hinzufügen der neuen Quecksilbermenge im Piëzometer befindliche Quecksilbervolumen, reduziert auf den mittleren Druck: $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$,

β der Kompressibilitätskoeffizient bei dem mittleren Druck p,

$V_m = V_1 - \frac{\Delta V}{2}$ das mittlere Flüssigkeitsvolumen zwischen den Druckgrenzen p_1 und p_2.

Die durch die Kompression bewirkte Volumabnahme ist dann:

$$\Delta V = \underbrace{\beta \cdot V_m (p_2 - p_1)}_{\text{Flüssigkeit}} + \underbrace{\beta_q \cdot V_q (p_2 - p_1)}_{\text{Quecksilber}}.$$

Hieraus folgt für die mittlere Kompressibilität:

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_m (p_2 - p_1)} - \beta_q \frac{V_q}{V_m}. \tag{10}$$

Die so erhaltenen, auf verschiedene mittlere Drucke sich beziehenden Kompressibilitäten wurden in grossem Masstabe in Präzisionsmillimeterpapier eingetragen und aus den Kurven die Werte für runde Drucke entnommen.

In nachstehenden Tabellen 2, 4 und 9 und den Figuren 3, 4 und 7 sind die Messungen an drei typischen Gemischen wiedergegeben. Diese Gemische sind auch bezüglich anderer Eigenschaften gründlich untersucht.

Das Gemisch Benzol-Äthylenchlorid besitzt geradlinige Tensionsisothermen. Dementsprechend besteht es bei allen Mischungsverhältnissen aus einem reinen Gemenge von Einfachmolen Benzol und Einfachmolen Äthylenchlorid.

Es ist ein vortreffliches Beispiel für den unter A 1 besprochenen idealen Fall. Das Gemisch Äther-Chloroform hat einen nach der Abszissenachse stark konvexen Tensionsverlauf. Es stellt den unter A 2 besprochenen Fall weitgehender gegenseitiger Bindung dar. Das dritte Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff schliesslich hat konkave Tensionskurven, welche durch Doppelmolbildung des Tetrachlorkohlenstoffes bedingt werden.

Dieses Gemisch ist also ein Beispiel für den unter A 3 erörterten Fall. Über Messungen an weiteren Gemischen wird später berichtet werden.

C. Prüfung der Theorie.

Unter Kompressibilitätskoeffizient ist entsprechend unserer oben (Gleichung 1) gegebenen Definition die Volumenabnahme zu verstehen, welche die Volumeneinheit der Flüssigkeit bei Druckerhöhung um 1 kg pro qcm erfährt.

Dementsprechend sind die Beträge, welche die einzelnen Bestandteile zu der Kompressibilität eines Gemisches beitragen, durch die Teilvolumina der Bestandteile in 1 ccm Mischung, d. h. durch den „Volumenbruch" bestimmt.

Bei einem idealen Gemenge ist der Volumenbruch einer Komponente gegeben durch das Verhältnis des bei der Mischung angewandten Volumens dieser Komponente zu der Summe der Volumina beider Komponenten. Da bei der Herstellung einer idealen Mischung keine Volumenänderungen auftreten, so ist der Volumenbruch identisch mit dem hundertsten Teil des Volumprozentgehaltes der Mischung.

Bei den nicht idealen Gemengen, bei deren Herstellung nach unserer Auffassung chemische Prozesse eintreten, wollen wir unterscheiden zwischen den „analytischen Volumbrüchen" und den „wahren Volumbrüchen".

Unter analytischem Volumbruch ist hierbei der vorstehend definierte Wert zu verstehen, bei welchem die chemischen Vorgänge keine Berücksichtigung erfahren.

Da bei der Herstellung der nicht idealen Gemische stets kleine Volumenänderungen (Kontraktionen oder Dilatationen) eintreten, so ist der analytische Volumenbruch dieser Mischungen nur nahe, aber nicht genau, identisch mit dem hundertsten Teil des Volumprozentgehaltes der Mischung.

Unter „wahren Volumbrüchen" wollen wir die Volumbrüche verstehen, die bei Berücksichtigung der chemischen Vorgänge in der Mischung (Bildung von Verbindung, Doppelmolen u. dgl.), d. h. unter Zugrundelegung der wahren molekularen Struktur des Gemisches, erhalten werden. Die wahren Volumbrüche entsprechen streng den wahren Volumprozenten der Mischung. Wir wollen in nachstehendem stets die analytischen Volumbrüche mit dem Buchstaben w, die wahren Volumbrüche mit dem Buchstaben v bezeichnen. Bei idealen Gemengen sind natürlich beide Volumbrüche gleich.

1. Gemisch Benzol-Äthylenchlorid (ideales Gemenge).

Die Dampfspannungen der Gemische von Benzol und Äthylenchlorid untersuchte zuerst v. Zawidzki[1]) bei einer Temperatur von 50° C. Diese Messungen ergaben, als Funktion des Molenbruches aufgetragen, einen genau geradlinigen Verlauf. Hieraus folgt, dass oberhalb 50° C. sowohl Benzol, wie Äthylenchlorid als nicht assoziierte (ideale) Flüssigkeiten zu betrachten sind, und dass sie sich auch gegenseitig nicht binden.

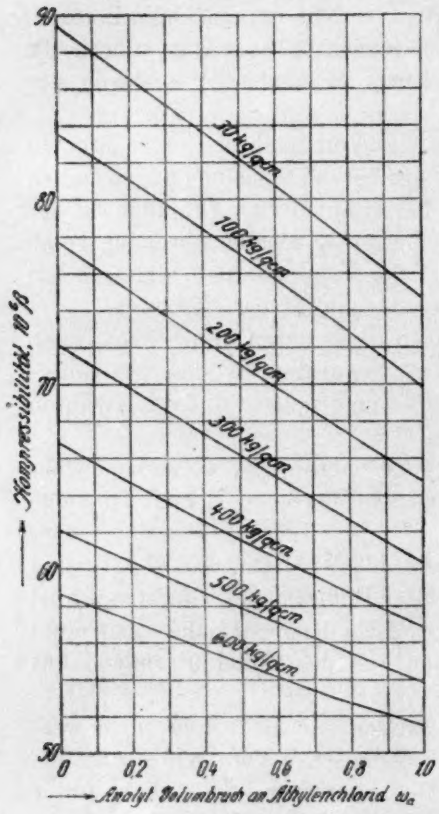


Fig. 3.
Kompressibilität von Benzol-Äthylenchlorid-Gemischen bei 24·6° C.

Die Tensionsmessungen sind dann später in unserem Institut von den Herren A. Schulze und H. Hock[2]) auf höhere und niedere Temperaturen (8·75° bis 95° C.) ausgedehnt worden. Soweit die Genauigkeit der Beobachtungen es zu prüfen gestattet, sind bei allen Temperaturen die Tensionskurven geradlinig.

Beim Vermischen von Benzol und Äthylenchlorid tritt jedoch bei tieferer Temperatur eine minimale Dilatation auf, woraus auf eine geringfügige Assoziation einer der Komponenten des Gemisches zu schliessen ist. Auch die spezifischen Wärmen der Gemische[3]) zeigen bei 20° C. eine minimale Assoziation des Äthylenchlorides an. Oberhalb 30° C. sind jedoch alle Eigenschaften dieser Gemische rein additiv (ideal).

Bei unserer Versuchstemperatur von 24·60° C. ist jedenfalls eine etwa noch vorhandene Assoziation so gering, dass die Gemische als

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 445 (1914).
[3]) Vgl. A. Schulze und H. Hock, loc. cit. S. 449.

praktisch ideal betrachtet werden können. Die Kompressibilitäten müssen sich für niedrige und hohe Drucke durch den einfachen linearen Ansatz:

$$\beta = w_a \cdot \beta_a + w_b \cdot \beta_b \qquad (11)$$

berechnen lassen.

Tabelle 2.

Kompressibilitäten von Benzol-Äthylenchlorid-Gemischen bei 24·6° C.

Gehalt an Äthylenchlorid: Analyt. Volumbruch bei 1 Atm. w_a	Gewichts-Prozent	Kompressibilität ($10^6 \cdot \beta$) bei einem Druck von kg/qcm: 30	100	200	300	400	500	600
0·0	0	89·4	83·5	77·7	72·1	66·8	62·1	58·6
0·1	13·74	88·0	82·3	76·4	70·9	65·7	61·2	57·9
0·2	26·39	86·5	81·0	75·1	69·7	64·6	60·3	57·1
0·3	38·06	85·1	79·7	73·7	68·5	63·5	59·5	56·4
0·4	48·87	83·6	78·3	72·4	67·3	62·5	58·6	55·5
0·5	58·91	82·1	77·0	71·0	66·0	61·5	57·8	54·7
0·6	68·26	80·7	75·7	69·7	64·9	60·5	57·0	54·0
0·7	76·99	79·2	74·3	68·4	63·8	59·6	56·2	53·4
0·8	85·15	77·7	72·8	67·2	62·7	58·7	55·4	52·7
0·9	92·81	76·2	71·4	65·9	61·5	57·8	54·6	52·1
1·0	100	74·6	69·8	64·7	60·3	56·7	53·8	51·5

In Tabelle 2 sind die aus den Beobachtungsresultaten graphisch entnommenen Kompressibilitäten für runde Volumbrüche und runde Drucke wiedergegeben. Die graphische Darstellung dieser Werte in Fig. 3 zeigt, dass der Theorie entsprechend die Kompressibilität bei allen Konzentrationen und allen Drucken durch die obige einfache lineare Beziehung (Gleichung 11) darstellbar ist. Jede Komponente der Mischung behält ganz unabhängig von ihrer Konzentration ihre eigene Kompressibilität bei.

Den genaueren zahlenmässigen Vergleich für einige Drucke enthält Tabelle 3.

Die Messfehler werden einige Promille betragen; die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ist daher eine vorzügliche. Nach den Zahlenwerten der Tabelle scheinen die Messwerte bei kleinen Drucken durchgehend um einige Promille grösser, bei hohen Drucken um etwa ebensoviel niedriger zu sein, als die berechneten Werte. Dies würde auf eine ganz geringfügige Assoziation des Äthylenchlorides hindeuten, was in bester Übereinstimmung mit dem Verhalten der spezifischen Wärme der Mischungen sowie mit der Beobachtung stehen würde, dass beim Vermischen von Benzol und Äthylenchlorid eine

minimale Dilatation eintritt. Es würde also in ganz geringfügigem Betrage ein analoges Verhalten vorliegen, wie es nachstehend an dem Gemisch Benzoltetrachlorkohlenstoff erörtert ist. Ein sicherer Schluss lässt sich aber aus dieser geringfügigen Abweichung nicht ziehen.

Tabelle 3.

Analyt. Volumbruch Äthylenchlorid w_a	$10^6 \cdot \beta$ bei 30 kg/qcm		$10^6 \cdot \beta$ bei 200 kg/qcm		$10^6 \cdot \beta$ bei 400 kg/qcm		$10^6 \cdot \beta$ bei 600 kg/qcm	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0·0	89·4	89·4	77·7	77·7	66·8	66·8	58·6	58·6
0·1	88·0	87·9	76·4	76·4	65·7	65·8	57·9	57·9
0·2	86·5	86·4	75·1	75·1	64·6	64·8	57·1	57·2
0·3	85·1	85·0	73·7	73·8	63·5	63·8	56·4	56·5
0·4	83·6	83·5	72·4	72·5	62·5	62·8	55·5	55·8
0·5	82·1	82·0	71·0	71·2	61·5	61·8	54·7	55·1
0·6	80·7	80·5	69·7	69·9	60·5	60·7	54·0	54·3
0·7	79·2	79·0	68·4	68·6	59·6	59·7	53·4	53·6
0·8	77·7	77·6	67·2	67·3	58·7	58·7	52·7	52·9
0·9	76·2	76·1	65·9	66·0	57·8	57·7	52·1	52·2
1·0	74·6	74·6	64·7	64·7	56·7	56·7	51·5	51·5

Das vorliegende Gemisch kann jedenfalls praktisch als ein vollkommen ideales betrachtet werden und bildet eine vorzügliche Bestätigung unserer Theorie. Die Kompressibilität ist über das ganze Konzentrationsgebiet und bei allen Drucken additiv.

2. Gemisch Äthyl-Ätherchloroform.

(Gegenseitige Bindung der Mischungskomponenten.)

Die Messungen an den Gemischen von Äther und Chloroform sind in nachstehender Tabelle 4 für runde Volumbrüche und runde Drucke wiedergegeben. Die Änderungen von β zwischen 26 und 600 kg/qcm betragen 30—50%, sind also sehr bedeutend. Die letzte angegebene Stelle ist um einige Einheiten unsicher.

In Fig. 4 sind die Messungen graphisch dargestellt.

a) Kompressibilitäten bei niedrigen Drucken.

Wie durch eingehende Untersuchungen dargetan[1]), tritt beim Vermischen von Äther und Chloroform eine teilweise gegenseitige Anlagerung ein, entsprechend der Gleichung:

$$\text{Äther} + \text{Chloroform} \rightleftarrows \text{Ätherchloroform}. \qquad (12)$$

[1]) Abhandlung IV, loc. cit.

Es handelt sich um eine lose Additionsverbindung, wie sie z. B. im festen Zustand als Kristalläther bekannt ist. Zwischen der Verbindung und den Komponenten besteht ein Dissoziationsgleichgewicht.

Infolge dieser Verbindungsbildung lässt sich die Kompressibilität der Mischungen keineswegs wie im vorstehenden Falle durch den linearen Ansatz:

$$\beta = w_a \cdot \beta_a + w_c \cdot \beta_c$$

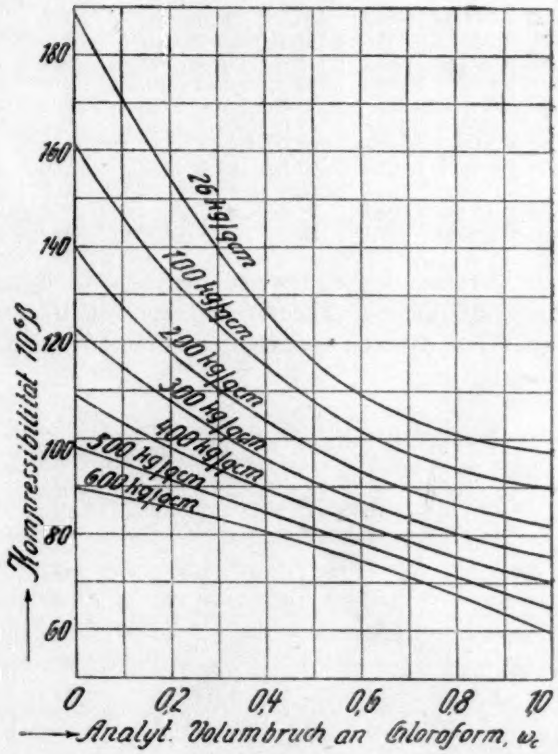


Fig. 4.
Kompressibilität von Äther-Chloroform-Gemischen bei 24·6° C.

berechnen, in welchen β_a bzw. β_c die Kompressibilitäten, w_a bzw. w_c die analytischen Volumbrüche von Äther bzw. Chloroform bedeuten. In Fig. 5 sind die gemessenen Kompressibilitäten der Mischungen durch kleine Kreise wiedergegeben, während die durch vorstehende Gleichung dargestellten Werte durch die Verbindungsgerade (ideale Gerade) zwischen den Kompressibilitäten der reinen Flüssigkeiten

Tabelle 4.

Kompressibilitäten von Äthyläther-Chloroform-Gemischen bei 24·6° C.

Gehalt der Mischung an Chloroform			Kompressibilität ($10^6 \cdot \beta$) bei einem Druck von kg/qcm:						
Analyt. Volumbruch bei 1 Atm. w_c	Gewichts-Prozent	Analyt. Molbruch q_c	26	100	200	300	400	500	600
0·0	0·00	0·0000	188·5	160·7	139·6	122·4	109·0	98·1	89·4
0·1	18·80	0·1256	171·1	146·1	127·1	115·0	103·4	94·8	87·6
0·2	34·26	0·2443	154·5	133·8	118·0	108·0	98·4	91·5	85·6
0·3	47·18	0·3566	139·3	123·8	110·5	101·5	93·9	88·1	83·3
0·4	58·15	0·4630	126·4	115·3	104·0	95·6	89·6	84·8	80·6
0·5	67·58	0·5639	116·0	107·6	98·1	91·0	85·7	81·4	77·6
0·6	75·76	0·6598	109·2	101·6	93·1	87·1	81·9	78·0	74·4
0·7	82·94	0·7511	104·4	97·3	89·3	83·5	78·5	74·7	71·1
0·8	89·29	0·8380	101·0	93·9	86·4	80·2	75·3	71·3	67·5
0·9	94·94	0·9209	98·8	91·4	84·2	77·6	72·6	68·1	63·6
1·0	100·00	1·0000	97·3	89·8	81·7	75·6	70·3	64·9	59·8

wiedergegeben werden. Die Messwerte liegen weit unterhalb dieser Geraden. Im Sinne unserer Theorie ist eine Additivität der Kompressibilität auch erst dann zu erwarten, wenn der Verbindungsbildung Rechnung getragen wird.

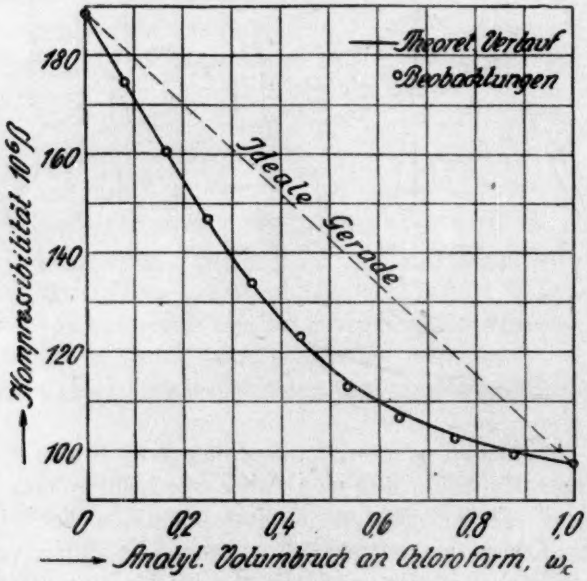


Fig. 5.

Kompressibilität von Äther-Chloroform-Gemischen bei Druck von 26 kg/qcm und 24·6° C.

Die Menge der Verbindung ist durch das Massenwirkungsgesetz gegeben. Bezeichnen wir die wahren Molenbrüche an Verbindung, bzw. unverbundenem Äther, bzw. unverbundenem Chloroform mit x_{ac}, bzw. x_a, bzw. x_c, so wird die Verbindungskonstante:

$$K = \frac{x_{ac}}{x_a \cdot x_c} . \tag{13}$$

Natürlich ist die Summe der Molenbrüche ihrer Definition entsprechend gleich Eins.

$$x_a + x_c + x_{ac} = 1. \tag{14}$$

Ebenso gilt für die sogenannten analytischen Molenbrüche an Äther und Chloroform (q_a und q_c), welche ohne Rücksicht auf die Verbindungsbildung das Mischungsverhältnis definieren, die Beziehung:

$$q_a + q_c = 1. \tag{15}$$

Aus den Gleichungen 13—15 folgt[1]) für den wahren Molenbruch an Verbindung:

$$x_{ac} = \frac{1}{2 \cdot q_a \cdot q_c \cdot K}\{1 + K(1 - 2q_a \cdot q_c) - \sqrt{(1+K)[1+K(1-4q_a \cdot q_c)]}\} \tag{16}$$

und für die wahren Molenbrüche an freiem Äther (x_a) und freiem Chloroform (x_c)

$$x_a = q_a - q_c \cdot x_{ac} \tag{17}$$

$$x_c = q_c - q_a \cdot x_{ac}. \tag{18}$$

Die Verbindungskonstante K hat nach unseren früheren Dampfdruckmessungen[2]) bei unserer Versuchstemperatur (24·6° C.) den Zahlenwert 2·75.

Sie ist zunächst für den angewandten Überdruck von 26 kg/qcm zu berechnen. Sie ändert sich mit dem Druck nach der bekannten Gleichung von Planck[3]):

$$\left(\frac{\partial ln K}{\partial p}\right)_T = \frac{k}{RT} . \tag{19}$$

Hierin ist R die Gaskonstante (= 84·8 kg · cm) und k die Kontraktion bei der Bildung von einem Grammol Verbindung. Es ist also:

$$k = \varphi_a + \varphi_c - \varphi_{ac}, \tag{20}$$

wenn wir mit φ_a, φ_c und φ_{ac} die Molekularvolumina von Äther,

[1]) Da die Verbindung aus einem Mol Äther und einem Mol Chloroform besteht. Näheres siehe Abhandlung IV. S. 47.

[2]) Abhandlung IV, S. 48.

[3]) Vgl. z. B. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 237 und Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 665.

Chloroform und Verbindung bezeichnen. Für die Berechnung der Molekularvolumina ist das Molekulargewicht des Äthers zu 74·08, dasjenige des Chloroforms zu 119·39 und dasjenige der Verbindung zu $74{\cdot}08 + 119{\cdot}39 = 193{\cdot}47$ angenommen.

Die Dichten von Äther und Chloroform haben bei 24·6° C. und dem Druck von 1 Atm. die Werte 0·7076 und 1·4747. Bei einem Druck von 26 kg/qcm sind nach unseren Kompressibilitätsmessungen die Dichten auf $d_a = 0{\cdot}7135$ und $d_c = 1{\cdot}4781$ angestiegen.

Die Dichte der Verbindung beträgt nach den früheren Bestimmungen[1]) bei 20° C. und 1 Atm. Druck $d_{ac} = 1{\cdot}081$.

Dieser Wert ist noch auf 24·6° C. und einen Druck von 26 kg/qcm zu reduzieren. Die nötige Korrektion beträgt wenige Promille. Es genügt daher, die Wärmeausdehnung und Kompressibilität der Verbindung als identisch mit derjenigen des Chloroforms anzunehmen. Man erhält so für die Dichte der Verbindung bei 24·6° C. und einem Druck von 26 kg/qcm den Zahlenwert $d_{ac} = 1{\cdot}0773$.

Hiernach haben die Molekularvolumina bei der Versuchstemperatur und dem Versuchsdruck die Werte:

$$\varphi_a = 103{\cdot}81 \qquad \varphi_c = 80{\cdot}773 \qquad \varphi_{ac} = 179{\cdot}59.$$

Diese Werte in Gleichung 19 und 20 eingesetzt, ergibt bei einem Druck von 26 kg/qcm für die Verbindungskonstante

$$K = 2{\cdot}77.$$

Setzt man diesen Zahlenwert in die Gleichungen 16, 17 und 18 ein, so erhält man die in nachstehender Tabelle 5 wiedergegebenen Konzentrationen an Verbindung (x_{ac}), freiem Äther (x_a) und freiem Chloroform (x_c), welche sich bei einer Temperatur von 24·6° C. und einem Druck von 26 kg/qcm miteinander im Gleichgewicht befinden.

Aus den wahren Molenbrüchen ergeben sich die wahren Volumbrüche, welche wir für Äther, Chloroform und Verbindung mit v_a, v_c und v_{ac} bezeichnen wollen, durch die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} v_a &= \frac{\varphi_a \cdot x_a}{\varphi_a \cdot x_a + \varphi_c \cdot x_c + \varphi_{ac} \cdot x_{ac}} \\ v_c &= \frac{\varphi_c \cdot x_c}{\varphi_a \cdot x_a + \varphi_c \cdot x_c + \varphi_{ac} \cdot x_{ac}} \\ v_{ac} &= \frac{\varphi_{ac} \cdot x_{ac}}{\varphi_a \cdot x_a + \varphi_c \cdot x_c + \varphi_{ac} \cdot x_{ac}} \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

[1]) Abhandlung IV, S. 67.

Tabelle 5.

Molekulare Zusammensetzung von Äther-Chloroform-Gemischen bei 24·6° C. und Druck von 26 kg/qcm.

Analyt. Molbruch Chloroform	Analyt. Volumbruch Chloroform bei 1 Atm.	Wahre Molenbrüche bei 26 kg/qcm			Wahre Volumbrüche bei 26 kg/qcm		
q_c	w_c	x_a	x_c	x_{ac}	v_a	v_c	v_{ac}
0·1	0·0791	0·892	0·031	0·077	0·851	0·023	0·127
0·2	0·1620	0·769	0·074	0·157	0·700	0·053	0·248
0·3	0·2489	0·629	0·135	0·235	0·551	0·092	0·357
0·4	0·3402	0·482	0·222	0·296	0·413	0·148	0·439
0·5	0·4361	0·340	0·340	0·320	0·294	0·228	0·478
0·6	0·5370	0·222	0·482	0·296	0·200	0·338	0·462
0·7	0·6434	0·135	0·629	0·235	0·131	0·475	0·394
0·8	0·7557	0·074	0·769	0·157	0·079	0·633	0·288
0·9	0·8744	0·031	0·892	0·077	0·036	0·809	0·155

In Tabelle 5 sind die wahren Volumbrüche mittels obiger φ-Werte für den Versuchsdruck von 26 kg/qcm berechnet. Die analytischen Volumbrüche sind jedoch für einen Druck von 1 Atm. mitgeteilt, um den Anschluss an die Versuchsresultate (Tabelle 4) herzustellen.

Dieselben sind bei 26 kg/qcm um einige Promille grösser. Sie ergeben sich aus den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} w_a &= \frac{\varphi_a \cdot q_a}{\varphi_a \cdot q_a + \varphi_c \cdot q_c} \\ w_c &= \frac{\varphi_c \cdot q_c}{\varphi_a \cdot q_a + \varphi_c \cdot q_c} \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Unsere Theorie verlangt nun, dass sich die Kompressibilitäten der Mischungen über das ganze Konzentrationsgebiet additiv berechnen lassen, wenn wir der Verbindungsbildung Rechnung tragen, d. h. wenn wir in die Gleichung für β anstelle der analytischen Volumbrüche die wahren Volumbrüche einsetzen.

Es ist also zu setzen:

$$\beta = v_a \cdot \beta_a + v_c \cdot \beta_c + v_{ac} \cdot \beta_{ac}. \quad (23)$$

Die Kompressibilitäten von reinem Äther und reinem Chloroform haben nach obigen Messungen bei 24·6° C. und einem Druck von 26 kg/qcm die Werte:

$$\beta_a = 188{\cdot}5 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \beta_c = 97{\cdot}3 \cdot 10^{-6}.$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung kann zunächst in der Weise geprüft werden, dass man für die verschiedenen Gemische die Kom-

pressibilität der Verbindung β_{ac} berechnet. Dieser Wert muss dann innerhalb der Beobachtungsfehler über das ganze Konzentrationsgebiet derselbe sein. Hierzu wurden die Kompressibilitäten für runde Molenbrüche den Messungen der Tabelle 4 graphisch entnommen unter Benutzung der in Tabelle 5 für diese Molenbrüche mitgeteilten analytischen Volumbrüche. Diese β-Werte enthält nachstehende Tabelle 6. Aus Gleichung 23 ergibt sich:

$$\beta_{ac} = \frac{\beta - (v_a \cdot \beta_a + v_c \cdot \beta_c)}{v_{ac}}.$$

Für die Molenbrüche $q_c = 0{\cdot}1$ und $0{\cdot}9$ ist die Differenz im Zähler zu klein, um eine hinreichend genaue Berechnung von β_{ac} zu ermöglichen.

In nachstehender Tabelle sind daher nur die Berechnungen für die Molenbrüche 0·2—0·8 wiedergegeben.

Tabelle 6.

Analyt. Molbruch Chloroform q_c =	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8
$10^6 \cdot \beta$ gemessen =	160·6	146·8	133·9	122·3	113·2	107·0	102·3
$10^6 \cdot \beta_{ac}$ berechnet =	95	95	95	94	92	92	90

Der Wert von β_{ac} ist also in der Tat über das ganze Konzentrationsgebiet überraschend konstant. Der geringe Abfall des Wertes bei grösserem Chloroformgehalt rührt wahrscheinlich von der minimalen Assoziation des Chloroforms her, die sich auch bei den Dampfspannungen und allen übrigen untersuchten Eigenschaften dieser Gemische in gleicher Weise geltend gemacht hat[1]). Für die Kompressibilität der Verbindung erhält man im Mittel: $\beta_{ac} = 93{\cdot}2$.

Dieser Wert von β_{ac} ist jedoch nicht genau identisch mit der Zusammendrückbarkeit, welche die flüssige Verbindung zeigen würde, falls sie sich im reinen Zustand darstellen liesse. Ein Teil dieser Kompressibilität rührt vielmehr davon her, dass mit zunehmendem Druck die Verbindungsbildung in dem Gemisch ein wenig vermehrt wird, was mit einer geringen Kontraktion verbunden ist. Die durch Gleichgewichtsverschiebung erzeugte Kompressibilität ist nachstehend zahlenmässig berechnet. Sie beträgt bei 26 kg/qcm Druck maximal etwa 1% der ganzen Kompressibilität. Zieht man diese „chemische" Kompressibilität von β ab, so ergibt sich für die Kompressibilität, welche die Verbindung in reinem Zustande zeigen würde, der kleinere Wert $90{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$.

[1]) Vgl. Abhandlung IV, S. 56.

Die Kompressibilität der reinen Verbindung ist also noch etwas kleiner als diejenige des Chloroforms ($97{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$), was nach dem höheren Molekulargewicht der Verbindung auch zu erwarten war.

Für die Berechnung der Kompressibilitäten mittels Gleichung 23 ist natürlich der obere höhere Wert von β_{ac} zu benutzen, was unbedenklich geschehen kann, da bei den niedrigen Drucken der Einfluss der durch die Gleichgewichtsverschiebung hervorgerufenen Scheinkompressibilität unter 1% liegt und ausserdem die letztere ebenfalls nahe proportional v_{ac} ist. Die leicht durchführbare exaktere Berechnung hat erst Sinn, wenn die Messgenauigkeit erheblich gesteigert wird.

Der Vergleich zwischen den nach Gleichung 23 berechneten und den gemessenen Werten gibt Tabelle 7 und noch anschaulicher die graphische Darstellung Fig. 5 wieder. In letzterer bedeuten die kleinen Kreise die Messungen, die ausgezogene Kurve den theoretischen Verlauf von β.

Tabelle 7.

Analyt. Molbruch an Chloroform q_c	Analyt. Volumbruch w_c	Kompressibilität $10^6 \cdot \beta$ bei 24·6° C. und 26 kg/qcm gemessen	berechnet
0·0	0·0	188·5	188·5
0·1	0·0791	174·7	174·4
0·2	0·1620	160·6	160·1
0·3	0·2489	146·8	146·1
0·4	0·3402	133·9	133·2
0·5	0·4361	122·3	122·1
0·6	0·5370	113·2	113·7
0·7	0·6434	107·0	107·6
0·8	0·7557	102·3	103·3
0·9	0·8744	99·3	100·0
1·0	1·0	97·3	97·3

Die vorzügliche Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten beweist, dass im Sinne unserer Theorie die starke Abweichung der β-Kurve von dem geradlinigen Verlauf durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird; d. h., dass es sich um einen chemischen Einfluss handelt. Hierbei ist zu beachten, dass die benutzte Gleichgewichtskonstante nicht aus den vorliegenden Messungen, sondern aus Dampfdruckmessungen entnommen ist. Bei Berücksichtigung der Verbindungsbildung ist die Kompressibilität auch bei diesem Gemisch über das ganze Konzentrationsgebiet rein additiv.

b) Kompressibilitäten bei hohen Drucken.

Die Veränderung, welche die β-Kurve erleiden wird, wenn wir von den vorstehend behandelten geringen Drucken zu immer höheren Drucken übergehen, lässt sich nach dem unter A 2 gesagten leicht übersehen. Die Gemische enthalten stets die drei Molekülarten Äther, Chloroform und Verbindung. Die β-Kurve ist bei kleinen Drucken zur Abszissenachse stark konvex gekrümmt, weil die Kompressibilität der Verbindung wesentlich kleiner ist, als diejenige von Äther und Chloroform. Geht man zu höheren Drucken über, so nimmt die Kompressibilität aller drei Molekülarten stark ab. Die Stärke dieses Abfalles von β ist jedoch bei den drei Molekülarten sehr verschieden. Nach einer scheinbar ganz allgemein gültigen Regel ist der Abfall von β mit zunehmendem Druck um so grösser, je grösser β an sich ist. Mit zunehmendem Druck wird also die Kompressibilität des Äthers am stärksten und die Kompressibilität der Verbindung am wenigsten abfallen. Mit wachsendem Druck werden sich die Werte von β_a, β_c und β_{ac} mehr und mehr einander nähern. Die Krümmung der β-Kurve für die Gemische muss daher mit zunehmendem Druck immer geringer werden. Bei einem bestimmten Druck wird die Kompressibilität β_{ac} der Verbindung identisch werden mit der Kompressibilität eines molekularen Gemenges von reinem Äther und reinem Chloroform. Bei diesem Druck ist die β-Kurve der Gemische geradlinig[1]). Die Mischungen von Äther und Chloroform verhalten sich wie ein ideales Gemenge.

Erhöhen wir den Druck noch weiter, so wird β_{ac} grösser als die Kompressibilität eines molekularen, reinen Gemenges von Äther und Chloroform. Die β-Kurve der Gemische nimmt dann eine zur Abszissenachse konkave Gestalt an.

Dieses Umschlagen der Kurve von konvexen in konkaven Verlauf wird nun noch sehr beschleunigt durch die Verschiebung, welche der Gleichgewichtszustand in den Mischungen bei Erhöhung des äusseren Druckes erfährt, worauf wir bei vorstehenden Überlegungen noch keine Rücksicht genommen haben. Zu der vorstehend erörterten physikalischen Kompressibilität addiert sich sozusagen noch eine chemische Kompressibilität, indem bei Druckerhöhung ein Teil der Äther- und Chloroformmoleküle zu der Verbindung ineinander geschoben werden. Diese durch Gleichgewichtsverschiebung erzeugte „chemische" Kom-

[1]) Ganz streng genommen wird die Kurve erst geradlinig, wenn die Bedingungen 4 und 5 gleichzeitig erfüllt sind.

pressibilität lässt sich leicht aus der oben benutzten thermodynamischen Beziehung 19 und dem Massenwirkungsgesetz (Gleichung 13) ableiten.

Die Differentiation der letzteren Gleichung ergibt unter Benutzung der Gleichungen 14, 15, 17, 18 und 19 sofort für die Zunahme des Molenbruches an Verbindung bei Druckerhöhung um 1 kg/qcm:

$$\frac{\partial x_{ac}}{\partial p} = \frac{k x_{ac}}{RT\left(\frac{q_c}{x_c} + \frac{q_a}{x_a} - 1\right)},$$

worin k die Kontraktion bei Bildung von 1 g-Mol Verbindung bedeutet und sich aus den Molekularvolumina von Äther, Chloroform und Verbindung zu

$$k = \varphi_a + \varphi_c - \varphi_{ac}$$

berechnet.

Der Zunahme der Verbindungsmole um ∂x_{ac} entspricht eine Volumverminderung von $\partial V = -k\partial x_{ac}$. Diese Volumverminderung kommt einem solchen Mischungsvolumen V zu, welches x_{ac} Mole Verbindung enthält. Der obige ∂V-Wert bezieht sich also auf das Molekularvolumen der Mischung φ_m, welches beträgt:

$$\varphi_m = \varphi_a \cdot x_a + \varphi_c \cdot x_c + \varphi_{ac} \cdot x_{ac}.$$

Folglich ist die durch die Gleichgewichtsverschiebung hervorgerufene chemische Kompressibilität:

$$\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{k}{\varphi_m}\frac{\partial x_{ac}}{\partial p}$$

oder

$$\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{k^2 x_{ac}}{\varphi_m RT\left(\frac{q_c}{x_c} + \frac{q_a}{x_a} - 1\right)}. \qquad (24)$$

Nach den oben (S. 90) berechneten Zahlenwerten der Molekularvolumina bei einem Druck von 26 kg/qcm ist für diesen Druck $k = 5{\cdot}0$ ccm. Die Zahlenwerte von Gaskonstante und absoluter Temperatur sind: $R = 84{\cdot}8$ kg · cm und $T = 297{\cdot}6$. Die x-Werte enthält Tabelle 5.

Die Durchführung der Berechnung ergibt für die chemische Kompressibilität die in nachstehender Tabelle 8 und Fig. 6 enthaltenen Grössen.

Die chemische Kompressibilität hat in mittleren Konzentrationen ein ausgeprägtes Maximum, weil hier die Verbindung in grösster Konzentration vorhanden ist. Hieraus folgt, dass durch die Gleichgewichts-

verschiebung infolge des Druckes die gemessene Zusammendrückbarkeit in den mittleren Konzentrationen weitaus am stärksten vergrössert wird. Die Konvexität der β-Kurve wird also durch den chemischen

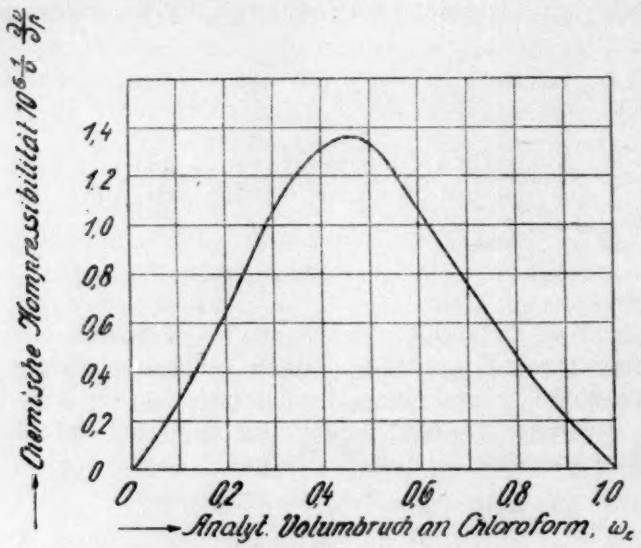


Fig. 6.

Chemische Kompressibilität von Äther-Chloroform-Gemischen bei 26 kg/qcm und 24·6° C.

Tabelle 8.

Analyt. Molbruch an Chloroform q_c	Analyt. Volumbruch an Chloroform ω_c	Chemische Kompressibilität bei 24·6° C. und 26 kg/qcm $10^6 \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$
0·1	0·0791	0·22
0·2	0·1620	0·50
0·3	0·2489	0·85
0·4	0·3402	1·18
0·5	0·4361	1·36
0·6	0·5370	1·25
0·7	0·6434	0·93
0·8	0·7557	0·58
0·9	0·8744	0·26

Druckeinfluss vermindert. Bei einem Druck von 26 kg/qcm macht dieser Einfluss allerdings nur etwa 1% von β aus. Für die Abweichung der β-Kurve vom geradlinigen Verlauf bedeutet dies aber schon 7%. In dem Masse, wie mit steigendem Druck die β-Kurve

aus den oben erörterten Gründen flacher wird, macht sich der Einfluss der chemischen Kompressibilität in rapid steigendem Masse geltend und bewirkt, dass mit wachsendem Druck die β-Kurve noch schneller als aus obigem Grunde geradlinig wird und bei sehr hohen Drucken konkav zur Abszissenachse verläuft. Die Messungen (Fig. 4) bestätigen diese Forderungen der Theorie auf das glänzendste.

Bei einem Druck von 500 kg/qcm verhält sich das Gemisch wieder scheinbar ideal und bei 600 kg/qcm ist die Kompressibilitätskurve deutlich nach oben gebogen.

Eine exakte zahlenmässige Berechnung der Kompressibilitätskurve bei hohen Drucken ist auf Grund vorstehender Überlegungen prinzipiell leicht durchführbar. Man müsste jedoch zuvor die Mischungskontraktion bei hohen Drucken experimentell bestimmen, um einen hinreichend genauen Wert für das Molekularvolumen der reinen Verbindung bei diesen Drucken zu erhalten.

Diese sehr schwierigen Messungen konnten noch nicht durchgeführt werden und wir müssen daher diese zahlenmässige Berechnung bei hohen Drucken auf spätere Zeit verschieben. Es sei noch erwähnt, dass in Fig. 4 streng genommen als Abszisse nicht der Volumbruch bei Atmosphärendruck, sondern der zu dem jeweiligen Drucke gehörende Volumbruch einzusetzen wäre. Die Berechnung zeigt jedoch, dass der analytische Volumbruch selbst bei 600 kg/qcm nur wenig von demjenigen bei 1 Atm. verschieden ist, so dass die Kurven durch Anbringung dieser Reduktion nur sehr wenig in ihrem Verlauf geändert werden.

3. Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.

(Eine Komponente ideal, die andere teilweise assoziiert.)

Die Messungen an den Gemischen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff enthält für runde Drucke und runde Volumbrüche Tabelle 9 und Fig. 7. Die Kompressibilitätskurve ist bei kleineren Drucken gegen die Abszissenachse konkav, bei sehr hohen Drucken konvex gekrümmt. Wir haben bei diesen Gemischen also gerade das umgekehrte Verhalten wie bei den vorstehend erörterten Gemischen von Äther und Chloroform.

a) Kompressibilitäten bei niedrigen Drucken.

Durch theoretische Untersuchung der Dampfdruckisotherme konnte der Nachweis erbracht werden[1]), dass Benzol bei Temperaturen über

[1]) Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); Bein, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1909); A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 309 (1914).

Tabelle 9.

Kompressibilitäten von Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen bei 24·6° C.

Gehalt an Chlorkohlenstoff		Kompressibilität ($10^6 \cdot \beta$) bei einem Druck von kg/qcm:						
Analyt. Volumbruch bei 24·6° C. und 1 Atm. w_t	Gewichts-Prozent	30	100	200	300	400	500	600
0·0	0·00	89·4	83·5	77·7	72·1	66·8	62·2	58·7
0·1	16·78	90·9	85·2	79·2	72·8	67·0	62·3	58·7
0·2	31·21	92·4	86·5	80·3	73·4	67·2	62·4	58·7
0·3	43·75	93·7	87·6	81·1	74·0	67·5	62·6	58·8
0·4	54·75	94·8	88·5	81·8	74·6	67·8	62·8	58·9
0·5	64·48	95·7	89·3	82·3	75·1	68·4	63·1	59·1
0·6	73·14	96·3	90·0	82·8	75·7	69·1	63·5	59·3
0·7	80·90	96·8	90·6	83·2	76·2	69·7	63·9	59·6
0·8	87·89	97·2	90·9	83·4	76·6	70·2	64·4	60·0
0·9	94·23	97·4	91·1	83·9	77·1	70·7	65·0	60·5
1·0	100·00	97·5	91·1	84·1	77·4	71·2	65·8	61·2

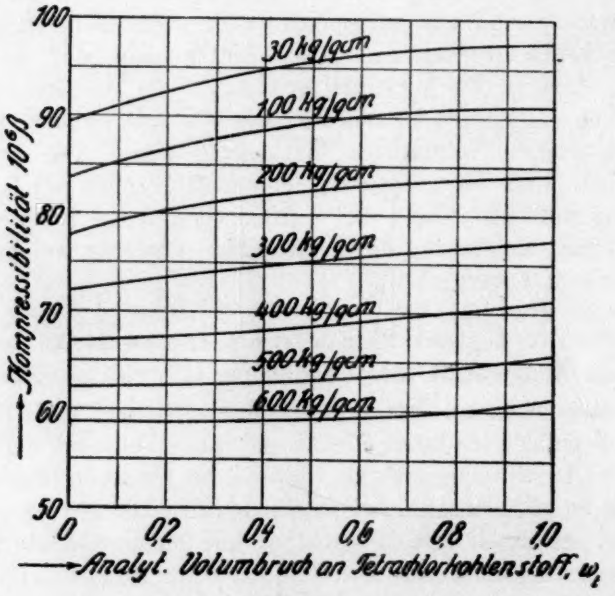


Fig. 7.
Kompressibilität von Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen bei 24·6° C.

50° C. nur aus Einfachmolen besteht, also eine ideale Flüssigkeit darstellt. Bei Temperaturen unter 20° C. scheint jedoch auch Benzol, wie Volummessungen vermuten lassen, ein wenig assoziiert zu sein.

Dies ist auch sehr erklärlich, wenn man bedenkt, dass Benzol bereits bei + 5° C. gefriert.

Bei unserer Versuchstemperatur ist eine etwa noch vorhandene Assoziation jedenfalls so minimal, dass sie sich bei den Messungen nicht bemerkbar macht. Dies beweisen ja auch die obigen Messungen an dem Gemisch Benzol-Äthylenchlorid. Wir können also Benzol als ideale Flüssigkeit behandeln.

Der Chlorkohlenstoff bildet dagegen in beträchtlichem Masse Doppelmoleküle. Die Assoziation ist bei dem reinen Chlorkohlenstoff am bedeutendsten. In dem Masse wie derselbe mit Benzol verdünnt wird, zerfallen die Doppelmole immer mehr in Einfachmole. In den Gemischen besteht also das Gleichgewicht

$$2(CCl_4)_1 \rightleftarrows (CCl_4)_2.$$

Hieraus folgt, dass jedes Gemisch aus drei Molekülgattungen, aus Monomolen Benzol, aus Monomolen und Bimolen Chlorkohlenstoff zusammengesetzt ist. Unsere Theorie verlangt daher, dass sich die Kompressibilitätskurve der Gemische trotz ihrer starken Krümmung durch die einfache Gleichung:

$$\beta = v_b\beta_b + v_1\beta_1 + v_2\beta_2$$

darstellen lässt. Hierin bedeuten v_b, v_1 und v_2 die Volumina der einzelnen Bestandteile in 1 ccm Gemisch (wahre Volumbrüche) und β_b, β_1 und β_2 die Kompressibilitäten von reinem Benzol, reinen Monomolen und reinen Bimolen Chlorkohlenstoff. Um die Berechnung zahlenmässig durchführen zu können, sind zunächst die wahren Volumbrüche der Mischungsbestandteile zu ermitteln.

Die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes mit dem Mischungsverhältnis wird durch das Massenwirkungsgesetz geregelt.

Bezeichnen wir mit x_b, x_1 und x_2 die wahren Molenbrüche der einzelnen Molekülgattungen, so ist die Assoziationskonstante:

$$K = \frac{x_2}{x_1^2}. \tag{25}$$

Diese wahren Molenbrüche sind natürlich sehr verschieden von den Molenbrüchen, welche die Analyse der Gemische ergibt, da bei dieser der Tetrachlorkohlenstoff ganz als $(CCl_4)_1$ in Rechnung gesetzt wird. Die „analytischen" Molenbrüche, welche das Mischungsverhältnis definieren, wollen wir mit q_b und q_t bezeichnen. Die Molenbrüche sind gleich dem hundertsten Teil der Molekülprozente.

Definitionsgemäss ist also:

$$x_b + x_1 + x_2 = 1 \tag{26}$$

und

$$q_b + q_t = 1. \tag{27}$$

Die Beziehungen zwischen den „wahren" und analytischen Molenbrüchen sind leicht zu übersehen. In einer solchen Mischungsmenge, welche gerade x_b g-Moleküle Benzol enthält, befinden sich auch x_1 g-Moleküle Monomole und x_2 g-Moleküle Bimole.

Der analytische Molbruch an Benzol ist daher:

$$q_b = \frac{x_b}{x_b + x_1 + 2x_2} = \frac{x_b}{1 + x_2}.$$

Im Nenner ist $2x_2$ zu setzen, da bei der Analyse die Bimole als Einfachmole gezählt werden.

Analog ergibt sich:

$$q_t = \frac{x_1 + 2x_2}{1 + x_2}.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich sofort für den wahren Molbruch der Bimole

$$x_2 = \frac{1 - q_b - x_1}{1 + q_b}. \tag{28}$$

Setzt man diesen Wert in das Massenwirkungsgesetz (Gl. 25) ein und löst nach x_1 auf, so erhält man für den wahren Molbruch an Einfachmolen Chlorkohlenstoff:

$$x_1 = \frac{\sqrt{1 + 4K(1 - q_b^2)} - 1}{2K(1 + q_b)}. \tag{29}$$

Die wahren Molenbrüche der Mischungsbestandteile lassen sich also mittels der Gleichungen 28 und 29 leicht aus der Gleichgewichtskonstanten K und dem Mischungsverhältnis berechnen.

Die Konstante hat nach den oben zitierten Tensionsmessungen für unsere Versuchstemperatur (24·6° C.) den Zahlenwert $K = 0{\cdot}296$.

Wir wollen die Berechnung der Kompressibilitäten für einen Druck von 30 kg/qcm durchführen. Die Konstante K wäre daher zunächst auf diesen Druck zu reduzieren. Diese Reduktion ist leicht mittels der thermodynamischen Beziehung 19 durchzuführen. Die Grösse k in dieser Gleichung bedeutet in diesem Fall die Kontraktion, welche beim Zusammentritt von zwei Monomolen zu einem Bimol erfolgt. Dieselbe ist:

$$k = 2\varphi_1 - \varphi_2,$$

wenn wir mit φ_1 bzw. φ_2 die Molekularvolumina von $(CCl_4)_1$ und

$(CCl_4)_2$ bezeichnen. Nach den unten berechneten Zahlenwerten derselben ist $k = 0{\cdot}50$ ccm. Die Verschiebung des Gleichgewichtes mit zunehmendem Druck ist in diesem Fall also zehnmal geringer als beim Gemisch Äther-Chloroform. Die Zunahme von K bei Erhöhung des Druckes um 30 kg/qcm ergibt sich hiernach zu 0·0002. Dieser Betrag ist viel geringer als die in dem Wert von K stark angehäuften Beobachtungsfehler der Tensionsmessungen.

Die Berechnung der wahren Molenbrüche kann daher auch bei einem Druck von 30 kg/qcm unbedenklich mit obigem K-Wert durchgeführt werden. Die so erhaltenen Zahlenwerte von x_b, x_1 und x_2 sind in nachstehender Tabelle 10 enthalten.

Aus diesen wahren Molenbrüchen sind zunächst die wahren Volumbrüche abzuleiten, da für die Kompressibilitäten nur diese massgebend sind.

Hierzu dienen die ohne weiteres verständlichen Beziehungen 30, in welchen φ_1, φ_2 und φ_b die Molekularvolumina von Monomolen, Bimolen und Benzol bedeuten.

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= \frac{\varphi_1 \cdot x_1}{\varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2 + \varphi_b x_b} \\ v_2 &= \frac{\varphi_2 \cdot x_2}{\varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2 + \varphi_b x_b} \\ v_b &= \frac{\varphi_b \cdot x_b}{\varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2 + \varphi_b x_b} \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Tabelle 10.

Molekulare Zusammensetzung von Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen bei 24·6° C.

Analyt. Molbruch CCl_4 q_t	Analyt. Volumbruch CCl_4 w_t	Wahre Molenbrüche an: $(CCl_4)_1$ x_1	$(CCl_4)_2$ x_2	C_6H_6 x_b	Wahre Volumbrüche an: $(CCl_4)_1$ v_1	$(CCl_4)_2$ v_2	C_6H_6 v_b
0·0	0·0	0·0	0·0	1·0	0·0	0·0	1·0
0·2	0·2136	0·1823	0·0098	0·8079	0·1928	0·0207	0·7865
0·4	0·4201	0·3439	0·0350	0·6210	0·3490	0·0709	0·5801
0·5	0·5207	0·4212	0·0522	0·5263	0·4169	0·1037	0·4794
0·6	0·6197	0·4975	0·0732	0·4293	0·4790	0·1406	0·3804
0·8	0·8130	0·6499	0·1251	0·2250	0·5873	0·2256	0·1871
1·0	1·000	0·8073	0·1927	0·000	0·6773	0·3227	0·000

Das Molekularvolumen φ_b von Benzol lässt sich unmittelbar durch Dichtemessung des Benzols bestimmen. Die Molekularvolumina der Monomole und Bimole Chlorkohlenstoff (φ_1 und φ_2) müssen jedoch erst besonders ermittelt werden. Dies geschieht am einfachsten durch Be-

stimmung der Dilatation, welche beim Vermischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Benzol infolge teilweiser Spaltung der Bimole eintritt, auf Grund folgender Überlegung.

In einer Mischungsmenge, welche x_1 Mole $(CCl_4)_1$ und x_2 Mole $(CCl_4)_2$, also $(x_1 + 2x_2)$ Mole Chlorkohlenstoff enthält, beträgt das Volumen von 1 Grammol Chlorkohlenstoff

$$\frac{x_1\varphi_1 + x_2\varphi_2}{x_1 + 2x_2} \text{ ccm.}$$

Vor der Mischung hat der Tetrachlorkohlenstoff das Molekularvolumen

$$\varphi_l = \frac{\text{Molgewicht } CCl_4}{\text{Dichte}}.$$

Die bei der Mischung von 1 Grammol Chlorkohlenstoff mit Benzol auftretende Dilatation beträgt daher:

$$D = \frac{x_1\varphi_1 + x_2\varphi_2}{x_1 + 2x_2} - \varphi_l. \tag{31}$$

Der reine Chlorkohlenstoff enthalte nun x'_1 Monomole und x'_2 Bimole. Diese Werte sind oben (Tabelle 10) ebenfalls berechnet. Das Molekularvolumen des Tetrachlorkohlenstoffes kann dann auch ausgedrückt werden durch:

$$\varphi_l = \frac{x'_1 \cdot \varphi_1 + x'_2\varphi_2}{x'_1 + 2x'_2}. \tag{32}$$

Löst man diese Gleichungen 31 und 32 nach φ_1 und φ_2 auf, so erhält man für die Molekularvolumina der Monomole und Bimole die Werte:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_l + x'_2 \cdot \alpha \\ \varphi_2 &= 2\varphi_l - x'_1 \cdot \alpha \end{aligned}\right| \tag{33}$$

worin zur Abkürzung:

$$\frac{D(x_1 + 2x_2)}{x_1 \cdot x'_2 + x'_1 x_2} = \alpha \tag{34}$$

gesetzt ist.

Die Dilatation, welche beim Vermischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Benzol infolge der Spaltung der Bimole eintritt, ist vor längerer Zeit in unserem Institut durch Herrn W. Deutschmann bei einer Temperatur von 30° C. gemessen worden. Die auf 1 g Chlorkohlenstoff bezogenen Werte enthält Fig. 8.

Die Dilatationen sind nur sehr gering und daher die Beobachtungs-

fehler ziemlich beträchtlich. Die aus der Kurve entnommenen Werte dürften jedoch nur mit einem Fehler von etwa 5% behaftet sein.

Die kleine Korrektion, welche an diesen Zahlenwerten anzubringen wäre, um sie auf unsere Versuchstemperatur zu reduzieren, könnte leicht mittels der Wärmeausdehnungskoeffizienten berechnet werden. Bei der Grösse des Messfehlers hat ihre Anbringung jedoch keinen Sinn. Die Genauigkeit der Werte ist aber für den vorliegenden Zweck auch völlig ausreichend. Für eine Konzentration $q_l = 0{\cdot}5$ beträgt die Dilatation z. B. 0·000202 ccm pro Gramm.

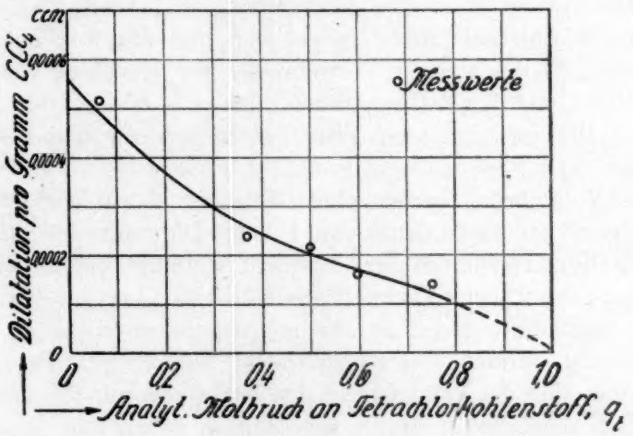


Fig. 8.

Dilatation beim Vermischen von Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff nach Deutschmann.

Für 1 Grammol Tetrachlorkohlenstoff ist also:

$$D = 0{\cdot}000202 \cdot 153{\cdot}8 = 0{\cdot}03107 \text{ ccm.}$$

Das Molekularvolumen des reinen Chlorkohlenstoffes ergibt sich aus der Dichte desselben bei 24·6° C. von 1·5860 zu $\varphi_l = 96{\cdot}97$ ccm.

Die Zahlenwerte für die wahren Molenbrüche (x-Werte) enthält obige Tabelle 10.

Aus den Gleichungen 33 und 34 erhält man dann für die Molvolumina der Monomole und Bimole die Zahlenwerte:

$$\varphi_1 = 97{\cdot}055 \text{ ccm} \quad \text{und} \quad \varphi_2 = 193{\cdot}607 \text{ ccm.}$$

Hieraus folgt für die Dichte der Einfach- und Doppelmole bei 24·6° C.:

$$d_1 = 1{\cdot}5847 \qquad d_2 = 1{\cdot}5888.$$

Bei einer Konzentration $q_l = 0{\cdot}2$ beträgt nach obigen Messungen die Dilatation pro Gramm Chlorkohlenstoff 0·000365 ccm, woraus sich die mit obigen fast identischen Molvolumina

$$\varphi_1 = 97{\cdot}054 \text{ ccm} \quad \text{und} \quad \varphi_2 = 193{\cdot}611 \text{ ccm}$$

ergeben.

Die Dichte des reinen Benzols beträgt bei 24·6° C. nach unseren Messungen 0·8738, so dass als Molekularvolumen des Benzols der Wert

$$\varphi_b = \frac{78{\cdot}048}{0{\cdot}8738} = 89{\cdot}32$$

erhalten wird.

Mittels der vorstehenden Molvolumina von Benzol, Monomolen und Bimolen Chlorkohlenstoff lassen sich nun durch Benutzung der Gleichungen 30 die wahren Volumbrüche der einzelnen Bestandteile der Mischung aus den wahren Molenbrüchen (x-Werte) obiger Tabelle ableiten. Die so erhaltenen Volumbrüche sind in dieselbe Tabelle eingefügt.

Diese Volumbrüche gelten ebenso wie die obigen Werte der Molekularvolumina für einen Druck von 1 Atm. Die nachstehende Berechnung der Kompressibilitätskurve bezieht sich auf einen Druck von 30 kg/qcm. Die wahren Volumbrüche müssten daher auf diesen Druck reduziert werden, was mittels der nachstehend angegebenen β-Werte für Monomole, Bimole und Benzol leicht möglich ist. Es zeigt sich jedoch, dass sich die Volumbrüche bei 30 kg/qcm nur um eine Einheit der letzten angegebenen Stelle, die ohnehin schon um mehrere Einheiten unsicher ist, von denen bei 1 Atm. unterscheiden. Die Ausführung einer solchen Reduktion erübrigt sich daher.

Die vorstehenden Berechnungen sind ausgeführt an Hand von Tensions- und Volumenmessungen, jedoch ohne jede Bezugnahme auf die Kompressibilitätskurve. Für die Ermittlung der noch unbekannten Kompressibilitäten der Monomole und Bimole (β_1 und β_2) muss ein Punkt dieser Kurve verwertet werden. Es genügt aber für die Berechnung beider Werte ein einziger Punkt, da der reine Chlorkohlenstoff auch ein Gemisch von Monomolen und Bimolen darstellt. Die Ausrechnung für die Konzentration $q_l = 0{\cdot}5$ und reinen Chlorkohlenstoff ergibt bei einem Druck von 30 kg/qcm $\beta_1 = 108{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ und $\beta_2 = 74{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$. Die Kompressibilität des reinen Benzols beträgt bei demselben Druck $\beta_b = 89{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$. Nun haben wir alle Zahlenwerte, um die Berechnung der Kompressibilitätskurve durchzuführen.

Die nachstehende Tabelle 11 enthält den Vergleich der so berechneten Kompressibilitäten mit den gemessenen.

Die vorzügliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis ist noch übersichtlicher aus Fig. 9 zu ersehen, in welcher die aus-

Tabelle 11.

Analyt. Molbruch Tetrachlorkohlenstoff q_t	Analyt. Volumbruch w_t	Kompressibilität $10^6 \cdot \beta$ bei 30 kg/qcm gemessen	berechnet
0·0	0·0	89·4	89·4
0·2	0·2136	92·6	92·8
0·4	0·4201	95·0	95·0
0·5	0·5207	95·8	95·8
0·6	0·6197	96·4	96·5
0·8	0·8130	97·2	97·3
1·0	1·0	97·5	97·5

gezogene Kurve die theoretischen Werte, die kleinen Kreise die Messwerte wiedergeben. Es bestätigt sich also auch bei diesem Gemisch mit stark konkaver Kompressibilitätskurve unser Satz, dass Additivität

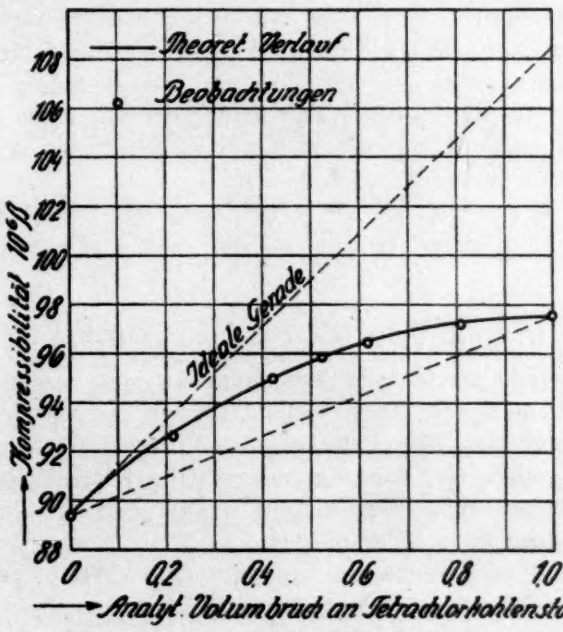


Fig. 9.

Kompressibilität von Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen bei Druck von 30 kg/qcm und 24·6° C.

der Eigenschaften über das ganze Konzentrationsgebiet besteht, wenn die chemischen Vorgänge in den Gemischen berücksichtigt werden. Die vorstehenden Berechnungen bilden eine weitere Stütze unserer Annahme, dass Chlorkohlenstoff beträchtlich assoziiert ist. Wie oben berechnet, besteht der reine Chlorkohlenstoff bei 24·6° C. aus einem Gemisch von 80·73 Molekülprozenten $(CCl_4)_1$ und 19·27 Molekülprozenten $(CCl_4)_2$. Das wahre mittlere Molekulargewicht des flüssigen Chlorkohlenstoffes ist daher bei dieser Temperatur ($CCl_4 = 153{\cdot}8$)

$$0{\cdot}8073 \cdot 153{\cdot}8 + 0{\cdot}1927 \cdot 307{\cdot}6 = 183{\cdot}4.$$

Der Assoziationsfaktor beträgt daher: $\frac{183{\cdot}4}{153{\cdot}8} = 1{\cdot}19.$

Infolge dieses Gehaltes an Doppelmolen beträgt die Kompressibilität des reinen Chlorkohlenstoffes nur $\beta_l = 97{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$, während dieselbe den erheblich grösseren Wert $\beta_1 = 108{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ aufweisen würde, falls der Chlorkohlenstoff ebenso wie Benzol nur Einfachmoleküle enthielte. Die ideale Gerade ist daher bei solchen Gemischen nicht identisch mit der Verbindungsgeraden zwischen den Endpunkten der Kurve, sondern dieselbe liegt, wie in Fig. 9 wiedergegeben, oberhalb der Kurve. Ebenso wie im Falle der gegenseitigen Bindung der Mischungskomponenten sind auch hier die β-Werte infolge der Komplexbildung unter die idealen Werte herabgedrückt. Diese Depression ist bei dem reinen Chlorkohlenstoff am stärksten, da derselbe den grössten Gehalt an Doppelmolen besitzt.

In dem Masse wie bei der Verdünnung mit Benzol die Bimole gespalten werden, nähert sich die β-Kurve mehr und mehr der idealen Geraden.

b) Kompressibilitäten bei hohen Drucken.

Wie durch die vorstehende Berechnung erwiesen, beruht die starke konkave Krümmung der Kompressibilitätskurve des vorliegenden Gemisches darauf, dass der Chlorkohlenstoff in beträchtlichem Masse Doppelmole enthält und dass die Zusammendrückbarkeit derselben infolge ihres hohen Molekulargewichtes wesentlich kleiner ist als diejenige der Einfachmole Chlorkohlenstoff.

Die eigentliche Ursache für den gekrümmten Verlauf der β-Kurve ist also die gleiche wie bei dem Gemisch Äther-Chloroform, nämlich die Bildung komplexer Moleküle. Es besteht nur der Unterschied, dass die Konzentration der komplexen Molekülart bei Äther-Chloroform in maximaler Menge bei mittleren Konzentrationen vorhanden ist,

während bei dem Gemisch Benzol-Chlorkohlenstoff dieses Maximum ganz auf der Seite des reinen Chlorkohlenstoffes liegt.

Dieser Unterschied bewirkt, dass die β-Kurve im ersten Fall konvex, im zweiten dagegen konkav verläuft.

Von den drei Molekülarten, welche die Benzol-Chlorkohlenstoff-Gemische zusammensetzen, besitzen nach obigen Berechnungen bei niederen Drucken die Monomole Chlorkohlenstoff die grösste Kompressibilität. Nach der schon oben erwähnten Regel wird daher bei zunehmendem Druck der β-Wert der Monomole schneller abfallen als derjenige der Bimole und derjenige des Benzols. Mit wachsendem Druck wird daher der Unterschied zwischen β_1 und β_2 immer kleiner werden und die β-Kurve sich daher immer mehr und mehr der idealen Geraden anschliessen. Bei einem ausreichend hohen Druck wird schliesslich die Kurve einen geradlinigen (idealen) Verlauf annehmen. Bei noch höheren Drucken ist die Kompressibilität der Bimole grösser als diejenige der Monomole, und die Kurve wird konvex zur Abszissenachse.

Der Einfluss des Druckes auf die Gestalt der β-Kurve ist also bei einem Gemisch mit assoziierten Komponenten gerade umgekehrt wie bei einem Gemisch mit gegenseitiger Bindung.

Fig. 7 zeigt, dass diese Forderung unserer Theorie durch die Messungen auf das beste bestätigt werden. Bei einem Druck von etwa 350 kg/qcm hat sich die Kurve zu einer Geraden gestreckt und bei 600 kg/qcm ist sie deutlich nach unten gekrümmt. Dieses Umschlagen der Kurve von konkav in konvex wird noch beschleunigt durch den Einfluss des Druckes auf den chemischen Gleichgewichtszustand in den Gemischen.

Die Vereinigung zweier Mole $(CCl_4)_1$ zu einem Mol $(CCl_4)_2$ ist von einer Volumenverminderung begleitet, wie bereits oben zahlenmässig ausgeführt. Infolgedessen muss bei Erhöhung des äusseren Druckes die Zahl der Bimole wachsen. Ein solches im Dissoziationszustand befindliches System gibt dem wachsenden Druck mehr nach als ein rein physikalisches Gemenge. Gerade wie bei dem Äther-Chloroform-Gemisch addiert sich auch hier zu der physikalischen eine „chemische" Kompressibilität. Die zahlenmässige Berechnung derselben ist auch in diesem Fall leicht ausführbar.

Die Differentiation des Massenwirkungsgesetzes (Gleichung 25) nach dem Druck ergibt sofort unter Benutzung von Beziehung 28

$$\frac{\partial ln K}{\partial p} = \frac{1}{x_2}\frac{\partial x_2}{\partial p}\left[\frac{2q_l}{x_1} - 1\right]. \qquad (35)$$

Andererseits ergibt die Plancksche Gleichung für die Verschiebung der Gleichgewichtskonstante mit dem Druck:

$$\frac{\partial ln K}{\partial p} = \frac{k}{RT}. \tag{36}$$

Hierin bedeutet k die Kontraktion, welche die Bildung von einem Grammol $(CCl_4)_2$ aus zwei Monomolen begleitet. Es ist also

$$k = 2\varphi_1 - \varphi_2,$$

wenn φ_1 und φ_2 die entsprechenden Molekularvolumina sind.

Aus Gleichung 35 und 36 folgt für die Zunahme der Bimole:

$$\frac{\partial x_2}{\partial p} = \frac{k \cdot x_1 x_2}{RT(2q_l - x_1)}.$$

Dieser Vermehrung der Bimole entspricht eine Volumenabnahme von

$$\frac{\partial V}{\partial p} = -k\frac{\partial x_2}{\partial p} = -\frac{k^2 x_1 x_2}{RT(2q_l - x_1)}.$$

Die Volumenverminderung kommt einem solchen Mischungsvolumen zu, welches x_2 Bimole und x_1 Monomole enthält.

Der Wert von $\frac{\partial V}{\partial p}$ bezieht sich mithin auf ein solches Mischungsvolumen V, welches x_2 Bimole und x_1 Monomole enthält, also auf das Molekularvolumen der Mischung:

$$\varphi_m = \varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2 + \varphi_b x_b.$$

Die durch die Gleichgewichtsverschiebung erzeugte Volumenverminderung der Volumeneinheit, d. h. die „chemische" Kompressibilität ergibt sich daher zu:

$$\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{k^2 x_1 x_2}{\varphi_m RT(2q_l - x_1)}. \tag{37}$$

Die Kontraktion k beträgt nach den auf S. 103 mitgeteilten Zahlenwerten 0·50 ccm.

Gleichung 37 ergibt dann die in nachstehender Tabelle 12 und Fig. 10 wiedergegebenen chemischen Kompressibilitäten.

Die chemische Kompressibilität steigt mit zunehmendem Gehalt der Mischung an Chlorkohlenstoff rapide an. Durch diesen chemischen Einfluss des Druckes wird die Zusammendrückbarkeit der Mischungen um so stärker erhöht, je reicher dieselben an Chlorkohlenstoff sind. Dieser Einfluss sucht daher ebenfalls die Kurve zu strecken und nach unten durchzubiegen, wie die oben erörterten physikalischen Ursachen.

Im vorliegenden Fall ist jedoch, wenigstens bei 30 kg/qcm, die chemische Wirkung nur sehr gering, weil die Bildung der Doppelmole

Tabelle 12.

Analyt. Molbruch an Tetrachlorkohlenstoff q_t	Analyt. Volumbruch w_t	Chemische Kompressibilität bei 24·6° C. und 30 kg/qcm $10^6 \cdot \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$
0·0	0·0	0·0
0·2	0·2136	0·0009
0·4	0·4201	0·0027
0·5	0·5207	0·0039
0·6	0·6197	0·0051
0·8	0·8130	0·0079
1·0	1·0	0·011

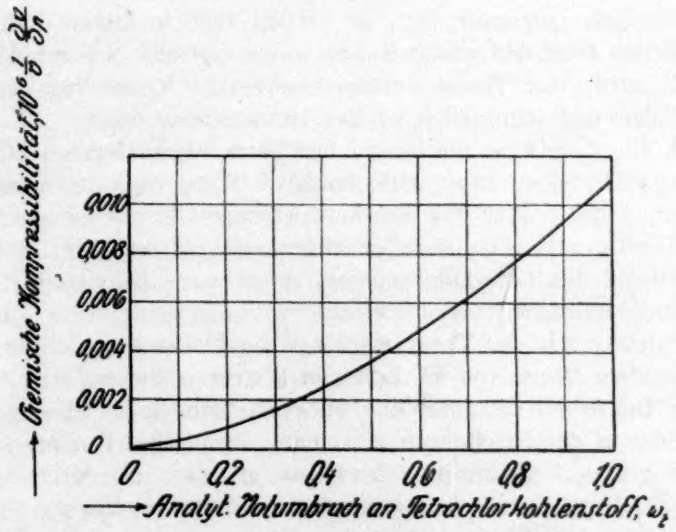


Fig. 10.
Chemische Kompressibilität von Benzol-Chlorkohlenstoff-Gemischen.

Chlorkohlenstoff mit so kleinen Volumenänderungen verknüpft ist. Bei anderen Gemischen mit grösserem k-Wert kann diese Wirkung aber sehr wesentlich werden, da k quadratisch in die Formel eingeht.

Zusammenfassung.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Es wurden Messungen der Kompressibilitäten von Mischungen aus Benzol und Äthylenchlorid, Äther und Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei allen Konzentrationen und bei verschiedenen Drucken (bis 600 kg/qcm) ausgeführt.

2. Die Kompressibilitätskurve ist bei dem Gemisch Benzol-Äthylenchlorid bei allen Drucken geradlinig, entsprechend der früher aus Tensionsmessungen erschlossenen Tatsache, dass Benzol und Äthylenchlorid nur Einfachmole enthalten und sich gegenseitig nicht anlagern. Es besteht bei allen Konzentrationen reine Additivität.

3. Die Kompressibilitätskurve der Gemische von Äther und Chloroform ist bei niedrigen Drucken stark konvex zur Abszissenachse. Es besteht also eine scheinbare starke Abweichung von der Additivität. Trägt man jedoch der gegenseitigen Anlagerung Rechnung, indem man die aus Tensionsmessungen erschlossene wahre molekulare Konstitution der Gemische zugrunde legt, so besteht auch in diesem Fall genaue Additivität über das ganze Konzentrationsgebiet. Mit zunehmendem Druck wird, der Theorie entsprechend, die Krümmung der Kurve schwächer und schliesslich konkav zur Abszissenachse.

4. Die Gemische von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zeigen bei niedrigen Drucken eine stark konkave Kompressibilitätskurve, entsprechend der früher aus Tensionsmessungen erschlossenen Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes. Berücksichtigt man die Bildung der Doppelmole des Chlorkohlenstoffes, so ist auch bei diesem Gemisch die Kompressibilität bei allen Konzentrationen rein additiv. In Übereinstimmung mit der Theorie schlägt die Krümmung der Kurve mit wachsendem Druck von konkaven in konvexen Verlauf um.

5. Die Grösse der durch die Druckverschiebung des Gleichgewichtszustandes in den Mischungen erzeugten „chemischen Kompressibilität" wurde rechnerisch ermittelt und gezeigt, dass hierdurch das Umschlagen der β-Kurve vom konvexen in konkaven Verlauf bzw. umgekehrt wesentlich befördert wird.

6. Die vorstehenden Kompressibilitätsmessungen bilden eine weitere glänzende Bestätigung der neuen Theorie der Lösungen beliebigen Gehaltes.

Charlottenburg, im Juli 1919.

Über die Bildung und Hydrolyse von Laktonen.

Von

A. Kailan.

(Eingegangen am 26. 6. 19.)

Die neueren Anschauungen über die katalytische Wirksamkeit der ungespaltenen Moleküle liessen es wünschenswert erscheinen zu untersuchen, inwieweit solche auch bei der Bildung und Hydrolyse von Laktonen neben den Wasserstoffionen eine Rolle spielen.

Die Geschwindigkeit der Laktonbildung der γ-Oxybutter- und der γ-Oxyvaleriansäure in wässeriger Lösung bei 25° hat P. Henry[1]) gemessen. Beide Reaktionen verlaufen nicht vollständig. Das Gleichgewicht findet Henry bei 72·85%[2]) bzw. 93% Lakton. Bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt Henry die Gegenreaktion nur bei der γ-Oxybuttersäure. Zum besseren Vergleiche mit den später noch zu besprechenden Versuchen von Hjalmar Johansson und Hugo Sebelius[3]) über die Hydrolyse der Laktone der genannten Säuren habe ich auch bei den Henryschen Versuchen mit γ-Oxyvaleriansäure und Salz- oder Schwefelsäure als Katalysatoren die Gegenreaktion berücksichtigt, wobei statt der runden Zahl von 93%, die Henry ohne Anführung eines Belegversuches angibt, 93·2% angenommen wurde, da der erstere Wert einen leicht ansteigenden Gang der Konstanten der Versuche von Johansson und Sebelius bedingt, also wohl etwas zu niedrig sein dürfte. Auch die Henryschen Versuchsreihen mit Oxybuttersäure und Salz- und Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 96 (1892).

[2]) Henry gibt S. 112 wohl infolge eines Rechenfehlers, an denen auch sonst sich eine beträchtliche Anzahl in seiner Arbeit findet, 65% an, während er doch in seinen Versuchen das Gleichgewichtsverhältnis von Lakton- und Säuremenge zu 2·683 fand.

[3]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **51**, 480 (1918).

als Katalysatoren werden mitgeteilt, da die von Henry angegebenen Konstanten hier durchwegs falsch gerechnet sind (8—9 mal zu gross)[1].

Nachstehend bedeutet a die Anfangskonzentration der Oxysäure bei den Laktonisierungsversuchen (des Laktons bei den Hydrolyseversuchen) in Grammäquivalenten pro Liter, A in ccm äquivalenter Barytlauge; c, C dasselbe für die Katalysatorsäure; x die Menge des nach t Minuten entstandenen Laktons (der Oxysäure bei den Hydrolyseversuchen) in Grammäquivalenten, X in ccm äquivalenter Barytlauge, deren Titer unter $Ba(OH)_2$ angegeben wird; k_l ist die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante für die Laktonisierung der Oxysäure, k_s für die Hydrolyse der Laktone für natürliche Logarithmen und 25°.

Es gilt also für die Laktonisierungsversuche:

$$k_l + k_s = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - \left(1 + \frac{k_s}{k_l}\right) x};$$

für die Hydrolyse Versuche:

$$k_s + k_l = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - \left(1 + \frac{k_l}{k_s}\right) x};$$

für die Oyxbuttersäure ist $\frac{k_l}{k_s} = 2{\cdot}683$; für die Oxyvaleriansäure 13·71.

Nimmt man an, was freilich nicht streng richtig ist, dass die t und die $\frac{k_l}{k_s}$ fehlerfrei sind, so wird

$$d(k_l + k_s) = \frac{dx}{t\left[a - \left(1 + \frac{k_l}{k_s}\right) x\right]},$$

da nun die Fehler des x, die dx im ganzen Verlauf eines Versuches als gleich gross angenommen werden können, so wird das Gewicht einer jeden Einzelbestimmung proportional

$$t^2 \cdot \left[a - \left(1 + \frac{k_l}{k_s}\right) x\right]^2.$$

Unter Berücksichtigung dieses Gewichtes sind die angegebenen Mittelwerte der Konstanten gewonnen.

Die eingeklammerten Zahlen bei den Tabellen bedeuten die Nummern der benutzten Henryschen Tabellen.

---

[1] Nernst hat in seinem Lehrbuche (6. Aufl. S. 570) einen der Versuche mit HCl als Katalysator mitgeteilt; dabei sind die $k_1 + k_2$-Werte ziffernmässig richtig, aber um eine Zehnerpotenz zu gross.

I. Starke Säuren als Katalysatoren.

A. Die Laktonbildung (Messungen von P. Henry).

1. Die Laktonisierung der γ-Oxybuttersäure.

Tabelle 1 (64).

$a = 0{\cdot}1755$; $A = 18{\cdot}23$; $c = 0{\cdot}2\,HCl$; $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}01964$

t	X	$k_l + k_s$
21	2·40	0·00961
36	3·71	0·00910
50	4·97	0·00937
65	6·13	0·00953
80	7·11	0·00958
100	8·05	0·00935
120	8·89	0·00923
160	10·32	0·00939
220	11·56	0·00929

Mittelwert = 0·00684 + 0·00256 = 0·00940[1].

Tabelle 2 (65).

$c = 0{\cdot}2 H_2SO_4$, sonst wie bei Tab. 1

t	X	$k_l + k_s$
20	1·94	0·00789
49	3·68	0·00670
80	5·28	0·00631
120	7·10	0·00638
160	8·27	0·00610
220	9·93	0·00627
330	11·67	0·00635

Mittelwert = 0·00462 + 0·00173 = 0·00635[2].

2. Die Laktonisierung der γ-Oxyvaleriansäure.

Tabelle 3 (54, 55, 56, 57).

$a = 0{\cdot}1727$; $A = 6{\cdot}80$; $c = 0{\cdot}2\,HCl$; $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}05147$

t	X	$k_l + k_s$
5	0·89	0·0303
10	1·64	0·0300
15	2·32	0·0304
20	2·90	0·0306
25	3·38	0·0305
30	3·90	0·0318
40	4·57	0·0319

Mittelwert = $0{\cdot}0288_5 + 0{\cdot}0021 = 0{\cdot}0309_5$

Tabelle 4 (58).

$c = 0{\cdot}02\,HCl$, sonst wie bei Tab. 3

t	X	$k_l + k_s$
20	0·39	0·00319
40	0·77	0·00323
60	1·14	0·00330
80	1·47	0·00330
100	1·75	0·00323
120	2·08	0·00331

Mittelwert = 0·00306 + 0·00022 = 0·00328

Tabelle 5 (59).

$a = 0{\cdot}1756$; $A = 6{\cdot}91$; $c = 0{\cdot}02\,HCl$; $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}05147$

t	X	$k_l + k_s$
25	0·49	0·00318
45	0·88	0·00327
75	1·38	0·00321
100	1·84	0·00336
130	2·24	0·00328
170	2·66	0·00313

Mittelwert = 0·00299 + 0·00022 = 0·00321.

Tabelle 6 (60, 61).

$a = 0{\cdot}1727$; $A = 6{\cdot}80$; $c = 0{\cdot}2\,H_2SO_4$; $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}005147$

t	X	$k_l + k_s$
5	0·57	0·0188
10	1·08	0·0187
20	1·97	0·0186
30	2·81	0·0203
50	4·00	0·0199
60	4·41	0·0198

Mittelwert = 0·0183 + 0·0013 = 0·0196.

[1] Für Briggsche Logarithmen also 0·00408; Henry gibt 0·0371 und 0·0374 an.

[2] Für Briggsche Logarithmen also 0·00276; Henry gibt 0·0257 und 0·0260 an.

Ordnet man die Mittelwerte der $k_l + k_s$ — wobei sich B auf die Oxybuttersäure, V auf die Oxyvaleriansäure bezieht — nach steigenden Wasserstoffionenkonzentrationen[1]), so erhält man:

Katalysator	$0{\cdot}02\,HCl$	$0{\cdot}2\,H_2SO_4$	$0{\cdot}2\,HCl$	
H^+ Konzentration	0·0195	0·113	0·182	$= \begin{cases} 1 : 5{\cdot}80 : 9{\cdot}28 \\ - \;1 \;\; : 1{\cdot}60 \end{cases}$
$k_l + k_s$ B	—	0·00635	0·00940	$= - \;1 \;\; : 1{\cdot}48$
$k_l + k_s$ V	0·00325	0·0196	$0{\cdot}0309_5$	$= \begin{cases} 1 : 6{\cdot}03 : 9{\cdot}52 \\ - \;1 \;\; : 1{\cdot}58 \end{cases}$
$\frac{k_l + k_s}{H^+}$ B	—	0·0562	0·0516	
$\frac{k_l + k_s}{H^+}$ V	0·167	0·173	0·170	

Aus obiger Zusammenstellung erkennt man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens in erster Annäherung proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist. Bei der Oxyvaleriansäure nimmt erstere zwischen 0·02 und $0{\cdot}2n\,HCl$ zwar rascher als letztere, aber noch immer beträchtlich langsamer als die Gesamtsäurekonzentration zu. Jedenfalls kann keine Rede davon sein, dass das ungespaltene Chlorwasserstoffmolekül hier — wie dies Snethlage[2]) für einige andere Fälle wahrscheinlich gemacht hat — etwa doppelt so wirksam wie das Wasserstoffion wäre, vielmehr liesse sich aus obigen, freilich recht unsicheren Daten für ersteres nur wenig mehr als ein Viertel der Wirksamkeit des letzteren berechnen.

Beim Vergleiche der $0{\cdot}2n\,H_2SO_4$ mit der $0{\cdot}2n\,HCl$ findet man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxyvaleriansäure kaum merklich, bei der Oxybuttersäure dagegen beträchtlich langsamer als die Wasserstoffionenkonzentration zunimmt.

Dies würde[3]) darauf hindeuten, dass ein Äquivalent ungespaltener Schwefelsäure wirksamer als ein Äquivalent ungespaltener Salzsäure ist, während nach der Annahme von Snethlage, wonach das Verhältnis der katalytischen Wirksamkeit der ungespaltenen Säuremoleküle zu der der Wasserstoffionen mit der Stärke der Säuren zunimmt, das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre.

---

[1]) Die Wasserstoffionenkonzentrationen sind berechnet nach den Leitfähigkeitsmessungen von Bray und Hunt sowie Hunt (Landolt, 4. Aufl. S. 1113) mit 340, 75·2, 77 rez. Ohm für H', Cl', $^1/_2 SO_4''$ (Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl. S. 481).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 539 (1912); Zeitschr. f. phys. Chemie **85**, 227 (1913); dagegen **90**, 1 und 139 (1915).

[3]) Falls die Abweichung, die freilich selbst bei der Oxybuttersäure noch nicht die möglichen Versuchsfehler übersteigt, reell ist.

B. Die Hydrolyse der Laktone (Messungen von Johansson und Sebelius).

Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse von γ-Butyrolakton und γ-Valerolakton in wässeriger Lösung bei 25° bei Anwesenheit wechselnder Mengen Salpetersäure haben vor etwa Jahresfrist Hjalmar Johansson und Hugo Sebelius[1]) Messungen veröffentlicht. Doch bemerken sie „da die Gleichgewichte so liegen, dass nur geringe Bruchteile der Laktonmengen hydrolysiert werden, ist es nicht besonders vorteilhaft zu versuchen, die Geschwindigkeitskoeffizienten zu berechnen". Die Verfasser begnügen sich damit zu zeigen, dass die Zeiten, in denen innerhalb der möglichen Versuchsfehler der gleiche prozentische Umsatz erzielt wird, unabhängig von der Anfangskonzentration des Laktons und verkehrt proportional der Salpetersäurekonzentration sind, was der Forderung eines monomolekularen Reaktionsverlaufes mit einer der Salpetersäuremenge proportionalen Geschwindigkeit entspricht.

Ich habe nun auch für diese Messungen die $k_l + k_s$ mit den von Henry für $\frac{k_l}{k_s}$ gefundenen Werten berechnet, um so einerseits die Frage nach der katalytischen Wirksamkeit der Wasserstoffionen bzw. der ungespaltenen Salpetersäuremoleküle entscheiden zu können, andererseits zu sehen, wie weit die Forderung der Theorie, dass man von beiden Seiten zur gleichen Summe für die Geschwindigkeitskonstanten gelangen müsse, hier erfüllt ist.

Die in einigen Fällen angegebenen X ber. sind mit Hilfe der Mittelwerte der $k_l + k_s$ der betreffenden Versuchsreihen zurückgerechnet. Die eingeklammerten Zahlen bei den Tabellen bedeuten die Nummern der Versuche von Johansson und Sebelius. Die verwendete Barytlauge war 0·1033 normal.

1. Die Hydrolyse des γ-Butyrolaktons.

Tabelle 7 (1).

$a = 0{\cdot}300$; $A = 11{\cdot}52$; $c = 0{\cdot}158\ HNO_3$

t	X gef.	X ber.	Diff.	$k_l + k_s$
20	0·52	0·44	+ 0·08	0·00992
60	1·13	1·17	− 0·04	0·00754
180	2·31	2·33	− 0·02	0·00751

Mittelwert $0{\cdot}00559 + 0{\cdot}00208 = 0{\cdot}00767$

Tabelle 8 (2).

$c = 0{\cdot}051\ HNO_3$; sonst wie bei Tab. 7

t	X gef.	X ber.	Diff.	$k_l + k_s$
60	0·47	0·45	+ 0·02	0·00276
180	1·16	1·17	− 0·01	0·00260

Mittelwert $0{\cdot}00191 + 0{\cdot}00071 = 0{\cdot}00262$

[1]) Loc. cit.

Tabelle 9 (3).

$a = 0.099$; $A = 11.52$; $c = 0.053\ HNO_3$

t	X gef.	X ber.	Diff.	$k_l + k_s$
60	0.42	0.41	+0.01	0.00245
180	1.09	1.09	±0.00	0.00240
540	2.27	2.27	±0.00	0.00241

Mittelwert $0.00176 + 0.00065 = 0.00241$

Tabelle 10 (4).

$c = 0.0171\ HNO_3$; sonst wie bei Tab. 9

t	X gef.	X ber.	Diff.	$k_l + k_s$
180	0.49	0.46	+0.03	0.000963
540	1.17	1.18	−0.01	0.000873

Mittelwert $0.000647 + 0.000242 = 0.000889$

2. Die Hydrolyse des γ-Valerolaktons.

Tabelle 11 (5).

$a = 1.00$; $A = 48.4$; $c = 0.092\ HNO_3$

t	X	$k_l + k_s$
20	0.92	0.0164
40	1.53	0.0157
80	2.32	0.0153
160	3.02	0.0156

Ar. Mittel[1]) $0.0146 + 0.0011 = 0.0157$

Tabelle 12 (6).

$c = 0.046\ HNO_3$; sonst wie bei Tab. 11

t	X	$k_l + k_s$
40	0.96	0.00862
80	1.55	0.00796
160	2.36	0.00790
320	3.04	0.00830

Ar. Mittel $0.00763 + 0.00056 = 0.00819$

Tabelle 13 (7).

$a = 0.500$; $A = 48.4$; $c = 0.0486\ HNO_3$

t	X	$k_l + k_s$
80	1.56	0.00803
160	2.39	0.00810

Ar. Mittel $0.00752 + 0.00055 = 0.00807$

Tabelle 14 (8).

$c = 0.0162$; sonst wie bei Tab. 13

t	X	$k_l + k_s$
240	1.64	0.00287
480	2.50	0.00297

Ar. Mittel $0.00272 + 0.00020 = 0.00292$

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus den Mittelwerten zurückgerechneten X bei den Tabellen 7—10 ist eine befriedigende; allerdings sind die ersten Differenzen stets positiv, dementsprechend ist auch im allgemeinen ein absteigender Gang der Konstanten vorhanden. Bei den Tabellen 11—14 ist dagegen ein solcher Gang nicht zu beobachten. Da aber auch bei den Versuchen mit γ-Butyrolakton die Abweichungen weitaus kleiner als die möglichen Versuchsfehler sind, sieht man, dass sich die Versuche von Johansson und Sebelius mit den von Henry für das Gleichgewicht gefundenen Werten gut nach der Formel für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion darstellen lassen.

Stellt man die Mittelwerte obiger Versuche nach steigenden Salpetersäurekonzentrationen zusammen, so erhält man

[1]) Da die $\frac{k_l}{k_s}$ hier jedenfalls nicht mehr als fehlerfrei angesehen werden können, wurde nicht der Mittelwert, sondern das arithmetische Mittel gebildet.

1. Butyrolakton.

c	0·0171	0·051	0·053	0·158	= 1 : 2·98 : 3·10 : 9·24
H^+ Konzentration	0·0166	0·0486	0·0505	0·145	= 1 : 2·92 : 3·04 : 8·73
$(k_l + k_s)\cdot 10^5$	88·9	262	241	767	= 1 : 2·95 : 2·71 : 8·63
$\frac{k_l + k_s}{c}$	0·0485	0·0455	0·0514	0·0520	
$\frac{k_l + k_s}{H^+}$	0·0529	0·0478	0·0540	0·0535	

2. Valerolakton.

c	0·0162	0·046	0·0486	0·092	= 1 : 2·84 : 3·00 : 5·68
H^+ Konzentration	0·0158	0·0438	0·0463	0·0861	= 1 : 2·77 : 2·92 : 5·45
$(k_l + k_s)\cdot 10^5$	292	819	807	1570	= 1 : 2·80 : 2·76 : 5·38
$\frac{k_l + k_s}{c}$	0·180	0·178	0·166	0·171	
$\frac{k_l + k_s}{H^+}$	0·185	0·187	0·174	0·183	

Sowohl beim Butyrolakton als auch beim Valerolakton ist die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Wasserstoffionenkonzentration eher proportional als der Gesamtsäurekonzentration, ähnlich wie dies bei der Laktonisierung beobachtet wurde.

Die Forderung der Theorie, dass man bei gleichem Katalysator von beiden Seiten zur gleichen Summe der Geschwindigkeitskonstanten gelange, ist innerhalb der möglichen Versuchsfehler erfüllt: Für normale Wasserstoffionenkonzentration ergibt sich für die Laktonisierung der γ-Oxybuttersäure im Mittel $k_l + k_s = 0{\cdot}0539$, für die Hydrolyse des Butyrolaktons 0·0521, für die Laktonisierung der γ-Oxyvaleriansäure $k_l + k_s = 0{\cdot}170$, für die Hydrolyse des Valerolaktons 0·182. Dies spricht für die Wasserstoffionen als Hauptkatalysatoren.

Dem ungespaltenen Salpetersäuremolekül dürfte, wenn überhaupt, nur eine relativ geringe katalytische Wirkung zukommen, worauf auch die obigen Proportionalitätsfaktoren deuten.

II. Schwache Säuren als Katalysatoren und Autokatalyse (Messungen von P. Henry).

Bei den Versuchen mit schwachen Säuren als Katalysatoren sowie ohne Katalysatoren ist der Reaktionsverlauf wegen der katalytischen Wirksamkeit der Wasserstoffionen der ins Lakton übergehenden Oxysäure nicht mehr nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen darstellbar. Da es sich jedoch hier nur um einen beiläufigen Vergleich zwischen den mit starken Säuren erzielbaren Reaktionsgeschwindigkeiten mit den mit schwachen Säuren sowie ohne Katalysatoren sich ergebenden handelte und gerade die Henryschen Versuche über

Autokatalyse ausserordentliche Schwankungen der Reaktionsgeschwindigkeiten aufwiesen, so wurde nicht nach der die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration und die Gegenreaktion berücksichtigenden Gleichung, sondern dennoch nach der für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion gerechnet, für jede Bestimmung jedoch die zugehörige mittlere Wasserstoffionenkonzentration (H^+_m) berechnet. Da dabei nur solche Bestimmungen berücksichtigt wurden, bei denen der Umsatz noch nicht über die Hälfte vorgeschritten war, so dass also die mittlere Konzentration der Oxysäure mindestens dreiviertel der anfänglichen betrug, kommt der Fehler, dass man mit der mittleren statt mit der jeweils vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration rechnete, neben den schon erwähnten starken Schwankungen der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht allzusehr in Betracht. Für diese mittleren Wasserstoffionenkonzentrationen wurden aus den Versuchen mit starken Säuren als Katalysatoren die entsprechenden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme berechnet, dass diese allein durch die Wasserstoffionen bedingt sei. Die so erhaltenen Werte können sich von den wahren nicht stark entfernen, denn aus den Versuchen mit γ-Oxyvaleriansäure haben wir gesehen, dass dem ungespaltenen Chlorwasserstoffmolekül jedenfalls weniger als ein Drittel der Wirksamkeit des Wasserstoffions zukommt. Würde man auch dies berücksichtigen, so würde man z. B. bei der γ-Oxyvaleriansäure aus dem Versuche mit $0{\cdot}02n\,HCl$ $\frac{k_l + k_s}{H^+} = 0{\cdot}165$ erhalten, während hier mit dem aus allen hierhergehörigen Versuchen sich ergebenden Mittelwerte 0·170 gerechnet wurde. Bei den Versuchen mit Oxybuttersäure wurde mit $\frac{k_l + k_s}{H^+} = 0{\cdot}0516$ gerechnet. Die so errechneten Konstanten wurden in den Tabellen unter $(k_l + k_s)$ ber. angeführt; schliesslich ist noch das Verhältnis zwischen den berechneten und den gefundenen Konstanten angegeben.

Dabei wurde nach den Messungen von Henry die Konstante der elektrolytischen Dissoziation bei 25° für γ-Oxybuttersäure mit 0·0000193, für γ-Oxyvaleriansäure mit 0·0000202 angenommen.

Die Lösungen von oxyvaleriansaurem Baryum wurden als ebenso stark dissoziiert wie gleichkonzentrierte Lösungen von essigsaurem Baryum angenommen, demnach 0·04 normale zu 75%, 0·004 normale zu 90%.

Die verwendete Barytlauge war durchwegs 0·01964 normal; titriert wurden je 2·026 ccm.

1. Die Laktonisierung von γ-Oxybuttersäure ohne Katalysator.

Tabelle 15 (92, 93).

$a = 0{\cdot}1705$; $A = 17{\cdot}71$.

t	X	$(k_l + k_s)\cdot 10^7$	H^+_m	$(k_l + k_s)\cdot 10^7$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_4H_7O_3Ag$	
						Millimole pro Liter	% von a
1500	1·31	745	0·00177	915	0·815	0·79	0·46
3960	3·26	737	0·00172	888	0·830	0·70	0·41
7200	5·11	701	0·00167	862	0·814	0·75	0·44
8910	5·91	689	0·00165	850	0·811	0·75	0·44
10320	6·39	663	0·00163	843	0·786	0·85	0·50
13140	7·43	653	0·00160	828	0·789	0·86	0·50

Tabelle 16 (94, 95).

$a = 0{\cdot}3395$; $A = 35{\cdot}22$

t	X	$(k_l + k_s)\cdot 10^7$	H^+_m	$(k_l + k_s)\cdot 10^7$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_4H_7O_3Ag$	
						Millimole pro Liter	% von a
1440	2·44	694	0·00251	1296	0·535	3·62	1·07
2880	4·89	733	0·00247	1272	0·577	3·20	0·94
4320	7·35	782	0·00242	1249	0·626	2·53	0·75
7380	11·01	753	0·00235	1212	0·622	2·50	0·74
9090	12·54	681	0·00232	1196	0·569	2·97	0·88
10470	13·51	715	0·00230	1187	0·602	2·63	0·77
11520	15·22	782	0·00226	1163	0·670	2·02	0·60

2. Die Laktonisierung von γ-Oxyvaleriansäure.

a) Mit Essigsäure als Katalysator.

Tabelle 17 (74, 75).

$a = 0{\cdot}1696$; $A = 17{\cdot}62$; $c = 0{\cdot}2044$ CH_3COOH; $C = 21{\cdot}24$.

t	X	$(k_l + k_s)\cdot 10^6$	H^+_m [1]	$(k_l + k_s)\cdot 10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$	
						Millimole pro Liter	% von a
210	0·98	293	0·00265	450	0·650	2·52	1·45
390	2·16	362	0·00263	447	0·810	1·21	0·71
1170	5·48	344	0·00257	437	0·788	1·34	0·78
1860	7·46 [2]	325	0·00253	431	0·755	1·56	0·92
	[3]	289	0·00243	414	0·698	1·93	1·14

[1] Mit der mittleren Dissoziationskonstante $k = 0{\cdot}000019$ gerechnet; falls die Oxysäure gänzlich undissoziiert wäre und nur die von der Essigsäure herrührenden H^+ wirkten, würde sich $(k_l + k_s)\cdot 10^6$ zu 325 berechnen.

[2] Von $t = 0$ wie die anderen Bestimmungen.

[3] Von $t = 1170$, $X = 5{\cdot}48$ an gerechnet.

Tabelle 18 (76, 77).

$a = 0{\cdot}1783$; $A = 18{\cdot}52$; $c = 0{\cdot}01968$; $C = 2{\cdot}04$.

t	X	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$	$\overset{+}{Hm}$ [1]	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$	
						Millimole pro Liter	% von a
390	1·35	209	0·00195	331	0·631	1·86	1·04
1170	3·64	202	0·00189	321	0·631	1·97	1·10
1860	5·30	197	0·00185	314	0·628	1·95	1·09
2640	6·84	191	0·00181	307	0·622	1·95	1·09
3300	7·92 [2]	186	0·00178	302	0·615	1·96	1·10
	[3]	166	0·00159	269	0·615	1·76	0·99

b) Ohne Katalysator.

α) Ohne Salzzusatz.

Tabelle 19 (66, 67).

$a = 0{\cdot}3556$; $A = 36{\cdot}94$.

t	X	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$	$\overset{+}{Hm}$	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$	
						Millimole pro Liter	% von a
240	2·20	275	0·00264	449	0·614	2·88	0·81
450	3·93	270	0·00261	443	0·608	2·92	0·82
1170	8·70	249	0·00252	428	0·582	3·08	0·87
1500	10·68	248	0·00248	421	0·588	2·98	0·84
1890	12·47	238	0·00244	415	0·586	3·09	0·87
2840	15·38	208	0·00238	406	0·514	3·67	1·03
3530	17·66	187	0·00234	397	0·443	4·17	1·17
4310	18·57	180	0·00232	394	0·456	4·34	1·22

Tabelle 20 (70, 71).

$a = 0{\cdot}3623$; $A = 37{\cdot}35$.

t	X	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$	$\overset{+}{Hm}$	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$	
						Millimole pro Liter	% von a
490	6·32	409	0·00258	438	0·933	0·38	0·10
1160	12·64	389	0·00246	418	0·932	0·36	0·10
1520	15·19	377	0·00241	409	0·923	0·41	0·12
1938	17·77	369	0·00235	400	0·922	0·40	0·11

[1] Mit der Dissoziationskonstante $k = 0{\cdot}000020$ gerechnet.
[2] Von $t = 0$ wie die anderen Bestimmungen.
[3] Von $t = 2640$, $X = 6{\cdot}84$ an gerechnet.

Tabelle 21 (72, 73).

$a = 0{\cdot}1795$; $A = 18{\cdot}53$.

t	X	$(k_l = k_s)\cdot 10^6$	$\overset{+}{Hm}$	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$ Millimole pro Liter	$C_5H_9O_3Ag$ % von a
390	1·24	191	0·00186	316	0·606	2·07	—
1170	3·49	193	0·00180	306	0·631	1·83	1·19
1860	5·05	186	0·00176	298	0·623	1·83	1·05
2640	6·52	180	0·00172	292	0·617	1·84	1·05
3300	7·49	172	0·00169	287	0·601	1·91	1·09
4080	8·58	168	0·00166	281	0·599	1·89	1·08
4710	9·31	164	0·00163	278	0·592	1·91	1·09

Tabelle 22 (78).

$a = 0{\cdot}1829$; $A = 19$.

t	X	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$	$\overset{+}{Hm}$	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$ Millimole pro Liter	$C_5H_9O_3Ag$ % von a
180	0·83	267	0·00189	322	0·830	0·78	0·43
420	1·64	232	0·00187	319	0·727	1·33	0·73
1260	2·53?	122	0·00185	314	0·389	4·40	2·41
1920	4·80	165	0·00179	304	0·542	2·55	1·39
2700	6·01	154	0·00175	298	0·515	2·73	1·49
3540	6·95	141	0·00173	294	0·479	3·03	1·66
5340	8·10	115	0·00170	289	0·397	3·93	2·15
5580	8·60	119	0·00168	286	0·417	3·64	1·99
6180	9·17	118	0·00167	284	0·417	3·61	1·97
7260	9·60	108	0·00166	282	0·382	4·03	2·20

β) Mit Zusatz von Chlorkalium.

Tabelle 23 (79).

a, A wie bei Tab. 22; 0·04 n*KCl*.

t	X	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$	$\overset{+}{Hm}$	$(k_l+k_s)\cdot 10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$ Millimole pro Liter	$C_5H_9O_3Ag$ % von a
120	0·65?	(313)	(0·00190)	(322)	(0·970)	—	—
960	1·85	116	0·00187	318	0·364	4·94	2·70
2400	4·19	113	0·00180	307	0·367	4·73	2·59
4260	6·40	105	0·00175	297	0·355	4·77	2·61
6660	8·63	100	0·00168	286	0·351	4·67	2·55

γ) Mit Zusatz von γ-Oxyvaleriansaurem Baryum.

Tabelle 24 (80).

a, A wie bei Tab. 22; $0{\cdot}004n(C_5H_9O_3)_2Ba$.

t	X	$(k_l+k_s)\cdot10^7$	$\overset{+}{Hm}$	$(k_l+k_s)\cdot10^6$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$	$C_5H_9O_3Ag$	
						Millimole pro Liter	% von a
1440	2·44	1028	0·000788	134	0·767	1·67	0·91
2880	4·06	905	0·000757	129	0·703	2·29	1·25
4320	5·39	839	0·000732	124	0·675	2·07	1·13
5760	6·50	793	0·000711	121	0·656	2·77	1·51
7350	7·53	755	0·000691	117	0·643	2·91	1·59
9120	8·39	704	0·000674	115	0·614	3·26	1·78
10500	8·99	676	0·000664	113	0·599	3·46	1·89

Tabelle 25 (81).

a, A wie bei Tab. 22; $0{\cdot}04(C_5H_9O_3)_2Ba$.

t	X	$(k_l+k_s)\cdot10^7$	$\overset{+}{Hm}$	$(k_l+k_s)\cdot10^7$ ber.	$\frac{(k_l+k_s)\text{ gef.}}{(k_l+k_s)\text{ ber.}}$
1440	0·64	257	0·000121	206	1·25
2880	1·16	237	0·000119	202	1·17
4320	1·68	231	0·000118	201	1·15
5760	2·13	223	0·000116	197	1·13
9120	3·00	203	0·000113	192	1·06
15000	4·13	177	0·000111	189	0·94
20940	5·47	183	0·000105	178	1·03
46080	8·90	155	0·000094	160	0·97

P. Henry nimmt eine Reaktion der Wasserstoffionen mit den ungespaltenen Säuremolekülen an, er müsste demnach, wenn α der Dissoziationsgrad der γ-Oxysäure ist, bei Vernachlässigung der Gegenreaktion zur Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\alpha(1-\alpha)(a-x)^2 \qquad (1)$$

gelangen. Tatsächlich stellt er aber die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\alpha(a-x)^2 \qquad (2)$$

auf, was also bedeuten würde, dass das Wasserstoffion sowohl mit dem ungespaltenen Säuremolekül als auch mit dem Säureanion reagiert und zwar mit beiden — eine sehr unwahrscheinliche Annahme — mit genau gleicher Geschwindigkeit. Da aber α neben 1 zu ver-

nachlässigen ist, so unterscheidet sich allerdings Gleichung (2) nicht wesentlich von Gleichung (1)[1]).

Berechnet man dagegen, wie ich dies aus den früher dargelegten Gründen durchwegs getan habe, die Versuche nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, so müssen für den Fall einer einfachen Wasserstoffionenkatalyse die „Konstanten" in den einzelnen Versuchsreihen abnehmen und ihre Anfangswerte bei Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen sich ungefähr wie die Quadratwurzeln aus den letzteren verhalten.

Bei den beiden Versuchsreihen mit γ-Oxybuttersäure fällt nun auf, dass trotz Verdoppelung der Anfangskonzentration bei Tabelle 16 die monomolekularen Konstanten ungefähr den gleichen Wert wie bei Tabelle 15 haben und nur bei letzterer beständig sinken, bei ersterer dagegen wohl starke Schwankungen, aber keinen Gang aufweisen[2]). Die von Henry berechneten, die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration berücksichtigenden „Konstanten" sind dementsprechend bei den Versuchen mit der kleineren Anfangskonzentration grösser als bei denen mit der grösseren (0·0515 gegen 0·0280 im Mittel). Diese mit der Annahme einer reinen Wasserstoffionenkatalyse anscheinend im Widerspruch stehende Erscheinung erwähnt Henry mit keinem Worte, was desto auffallender ist, als er das entgegengesetzte Verhalten bei zwei Versuchsreihen mit γ-Oxyvaleriansäure besonders hervorhebt. Bei den Versuchen der Tabelle 20 bzw. 21 erhielt er nämlich Konstanten von 0·00707 bzw. 0·00459 und bemerkt hierzu: „Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dass, während die Konzentration der Säure von 1 auf 0·5 fällt, die Reaktionsgeschwindigkeit" (es sollte heissen die Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit) „nicht auch auf 0·5, sondern auf 0·645 fällt. Dieses Resultat erklärt sich einfach durch die Zunahme der Dissoziation der Säure." Diese

---

[1]) Kann man aber hier α gegen 1 vernachlässigen, so kann man dies auch bei der Dissoziationsgleichung — was Henry nicht tut — und gelangt so, wie ich seinerzeit (Wiener Akad. Sitzungsber. IIb, **117**, 521 [1908]) gezeigt habe, nach erfolgter Integration zu der gegenüber der Henryschen wesentlich einfacheren Gleichung:

$$k\sqrt{x} = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right),$$

worin x die Dissoziationskonstante bedeutet.

[2]) Die starken Schwankungen sind durch die auffallend grossen Titrationsunterschiede zu erklären, weisen doch die beiden zur Tabelle 16 zusammengezogenen Versuchsreihen (94, 95 bei Henry, der sie gleichfalls zusammenzieht) für $t = 1440$, 2880, 4320 Abweichungen von 0·42, 0·40, 0·40 ccm auf.

Behauptung ist unrichtig, denn da die Zunahme der Dissoziation der Säure mit wachsender Verdünnung schon in der von Henry benutzten Gleichung berücksichtigt ist, hätte seine Konstante ihren Wert beibehalten müssen. Da dies aber tatsächlich nicht der Fall war, so lag eben anscheinend ein Widerspruch mit der Annahme einer reinen Wasserstoffionenkatalyse vor[1]), wie man dies ja auch daran erkennt, dass hier die monomolekularen Konstanten rascher abnehmen als die Quadratwurzeln der Anfangskonzentrationen, ja sogar als letztere selbst. Dementsprechend sind sogar die bimolekularen Konstanten (k_2) bei Tabelle 20 etwas grösser als bei Tabelle 21. Man findet nämlich (ohne Rücksicht auf die Gegenreaktion) im ersteren Falle $k_2 \cdot 10^5 = 115, 122, 124, 129$, im letzteren 102, 110, 112, 115, 115, 118, 119. Doch wäre es irrig — ganz abgesehen davon, dass die k_2 in den einzelnen Versuchsreihen ansteigen — auf einen anscheinend bimolekularen Reaktionsverlauf schliessen zu wollen. Denn abgesehen von dem erwähnten entgegengesetzten Verhalten der γ-Oxybuttersäure, zeigt schon Tabelle 19 trotz angenähert gleicher Anfangskonzentration mit Tabelle 20 eine nur wenig grössere monomolekulare Konstante als Tabelle 21 mit halb so grosser Anfangskonzentration, und noch merkwürdiger ist die ausserordentlich starke Abnahme der $k_l + k_s$-Werte bei Tabelle 22[2]).

Die in den Rubriken $\frac{(k_l + k_s)\ \text{gef.}}{(k_l + k_s)\ \text{ber.}}$ angegebenen Werte sind — ausser bei Tabelle 25 — stets und zwar mit Ausnahme von Tabelle 20 erheblich kleiner als 1. Es wird somit die Reaktionsgeschwindigkeit stets kleiner gefunden als sich aus der anscheinend vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration berechnen liesse und zwar gilt dies nicht bloss für die Versuche ohne Katalysator, sondern auch bei Anwesenheit von Essigsäure. Es ist nun unverständlich, dass die der eigenen oder die der Essigsäure entstammenden Wasserstoffionen eine geringere katalytische Wirksamkeit zeigen sollten als die von Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure herrührenden. Gegen die Annahme aber, dass etwa die Wasserstoffionen infolge irgendwelcher Nebenwirkungen scheinbar desto weniger wirksam würden je geringer ihre Konzentration wird, spricht der Umstand, dass gerade bei dem Versuche mit der kleinsten Wasserstoffionenkonzentration (Tabelle 25) die berechneten Konstanten mit

[1]) Allerdings — was eben besonders auffallend ist — im entgegengesetzten Sinne wie bei den beiden Versuchen mit γ-Oxybuttersäure.

[2]) Von den Tabellen 22, 23, 24, 25 wurden von Henry nur die Zeiten und Titer angegeben, aber keinerlei Konstanten berechnet.

den gefundenen ungefähr übereinstimmen. Wollte man also jene Ansicht aufrechterhalten, so müsste man in diesem letzteren Falle die scheinbar normale Reaktionsgeschwindigkeit durch eine katalytische Wirksamkeit des ungespaltenen Säuremoleküls erklären, die freilich relativ zu der des Wasserstoffions sehr gering wäre. Damit wäre aber noch nicht das abweichende Verhalten der Versuchsreihen der Tabellen 15, 16 einerseits und 19, 20, 21[1]) andererseits erklärt.

Es bleibt somit kein anderer Ausweg als diese untereinander unvereinbaren Erscheinungen auf Versuchsfehler zurückzuführen, worauf ja auch schon die schlechte Reproduzierbarkeit der Resultate hinweist.

Die Frage, worin diese Versuchsfehler hauptsächlich bestanden haben können, wird durch eine Bemerkung Henrys beantwortet, der die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Versuche mit *KCl*-Zusatz dadurch erklärt, dass die dort verwendete Oxyvaleriansäure noch etwas oxyvaleriansaures Silber von der Darstellung her[2]) enthalten habe.

Ich habe nun unter der Annahme, dass das letztere ebenso stark dissoziiert ist wie das Baryumsalz von gleicher Konzentration für die einzelnen Versuchsreihen berechnet, wieviel Silbersalz zugegen sein musste, um die Wasserstoffionenkonzentrationen bis auf jene Beträge herabzudrücken, die sich unter der Annahme einer mit der Konzentration unveränderlichen Wirksamkeit jedes Wasserstoffions aus den tatsächlich gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben würden. Die so erhaltenen Werte sind in den beiden letzten Rubriken der Tabellen in Millimolen pro Liter und in Molekularprozenten der Anfangskonzentrationen der Oxysäuren angegeben[3]). Sieht man von dem Versuche der Tabelle 22 ab, der durch andere Fehler entstellt sein muss, so erkennt man, dass von den übrigen neun Versuchsreihen die berechneten Salzkonzentrationen in fünf Reihen (Tabelle 15, 18, 20, 21, 23) bei allen Einzelbestimmungen tatsächlich innerhalb der gleichen Reihe ungefähr ihren Wert beibehalten, bei einer Versuchsreihe (Tabelle 16) ansteigen und bei drei Versuchsreihen (Tabelle 17, 19, 24) absinken, was wohl durch die Ungenauigkeit der Rechnung mit der mittleren statt mit der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentra-

[1]) Wenn man schon von dem unverständlichen Versuche der Tabelle 22 absehen will.

[2]) Die γ-Oxyderivate der Butter- und Valeriansäure sind von Henry aus ihren Silbersalzen bei 0° mit verdünnter *HCl* hergestellt worden, wobei ein Überschuss von *HCl* oder von Silbersalz vermieden wurde, auf den in Proben mit $AgNO_3$ bzw. *HCl* geprüft wurde.

[3]) Bei den Tabellen 15 und 20 wurde 95%ige, bei den Tabellen 23 und 24 90%ige, bei den übrigen 92%ige Dissoziation des Silbersalzes angenommen.

tion erklärlich wäre. Berücksichtigt man auch die wahrscheinliche Wirkung der ungespaltenen *HCl*-Moleküle, so würde die Wirkung der Wasserstoffionen, wie früher erwähnt, um etwa 3% geringer sein und die $\frac{(k_l + k_s)\text{ gef.}}{(k_l + k_s)\text{ ber.}}$ der Tabelle 20 würde sich von 1 nur innerhalb der möglichen Versuchsfehler unterscheiden, so dass man die hier benutzte Oxyvaleriansäure als salzfrei annehmen könnte. Bei dem Versuche der Tabelle 25 aber käme eine Verunreinigung mit Silbersalz wegen der grossen zugesetzten Baryumsalzmenge überhaupt nicht in Betracht und es ist daher eine Stütze für die gemachte Annahme, dass gerade hier das Verhältnis zwischen den beobachteten und berechneten Konstanten innerhalb der möglichen Versuchsfehler gleich eins gefunden wurde.

Bedenkt man, dass anscheinend selbst die relativ starke Verunreinigung mit Salz beim Versuche der Tabelle 23 Henry ursprünglich entgangen war und er erst durch die auffallend kleine Reaktionsgeschwindigkeit darauf aufmerksam wurde, so wird man sich nicht wundern, dass die zwei- bis fünfmal geringeren Salzbeimengungen, die nach obiger Annahme bei den sonst benutzten Oxysäuren vorhanden waren, Henry entgangen sind.

Ohne die Annahme einer solchen Verunreinigung kommt man in keinem Falle aus. Die Frage kann nur sein, ob die gesamte Abweichung der gefundenen Reaktionsgeschwindigkeit von der aus der scheinbaren Wasserstoffionenkonzentration berechneten so zu erklären ist oder nur ein Teil, der Rest aber durch die scheinbare Abnahme der Wirksamkeit der Wasserstoffionen mit sinkender Konzentration. Im letzteren Falle müsste man annehmen, dass die Oxyvaleriansäure des Versuches der Tabelle 20 noch geringe Mengen eines Katalysators — etwa *HCl* von der Bereitungsweise her — enthalten habe und ausserdem, wie bereits erwähnt, mit Rücksicht auf den Versuch der Tabelle 25 eine allerdings relativ geringe katalytische Wirksamkeit der ungespaltenen Oxysäuremoleküle. Obgleich nun diese letztere nicht vollkommen fehlen dürfte, erscheint doch die zuerst ausgesprochene Annahme, dass die gesamte — oder doch nahezu die gesamte — Abweichung der gefundenen von der berechneten Reaktionsgeschwindigkeit auf Verunreinigung mit Salz zurückzuführen sei, als die wahrscheinlichere[1]). Versuche zur Entscheidung dieser Frage wurden auf meine Veranlassung in Angriff genommen.

[1]) Bei den Versuchen mit starken Säuren als Katalysatoren würde eine Verunreinigung mit 1% Salz z. B. bei der γ-Oxyvaleriansäure mit 0·02 und 0·2*n* *HCl* die

In beiden Fällen aber ergibt sich, dass auch bei der Autokatalyse und bei der Katalyse mit schwachen Säuren ebenso wie bei der mit starken Säuren die Geschwindigkeit der Bildung der Laktone praktisch vollkommen durch die Wasserstoffionenkonzentration bedingt ist und die Wirkung der ungespaltenen Säuremoleküle, falls sie überhaupt vorhanden ist, daneben nicht in Betracht kommt[1]).

Zusammenfassung.

Eine Nachrechnung der Versuche von P. Henry ergibt, dass bei der Laktonisierung von γ-Oxybuttersäure und γ-Oxyvaleriansäure in wässeriger Lösung mit starken Säuren als Katalysatoren die katalytische Wirksamkeit je eines ungespaltenen Moleküls der letzteren Säuren, wenn sie überhaupt vorhanden ist, jedenfalls geringer ist als die eines Wasserstoffions.

Es werden für die Versuche von Johansson und Sebelius über die Hydrolyse von γ-Butyro- und γ-Valerolakton mit Salpetersäure als Katalysator die Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet und gezeigt, dass hier ebenso wie bei der Laktonisierung die Reaktionsgeschwindigkeit eher der Konzentration der Wasserstoffionen als der der Gesamtsäure proportional ist.

Die Forderung der Theorie, dass man sowohl von den Oxysäuren

Konzentration der Salzsäure auf 0·0183 bzw. 0·1983 herabdrücken, das Verhältnis wäre also 1 : 10·8, die Wasserstoffionenkonzentrationen wären 0·0179 bzw. 0·1805, das Verhältnis also 1 : 10·1, es müsste also die Reaktionsgeschwindigkeit (Verhältnis 1 : 9·52) sogar noch langsamer als die Wasserstoffionenkonzentration zunehmen, was nicht gut verständlich wäre. Man könnte also höchstens eine halb so grosse Verunreinigung mit Salz annehmen. Die berechneten Konstanten müssen etwas grösser sein als die wirklichen, da tatsächlich eine grössere Oxysäuremenge vorhanden war als der Rechnung zugrunde gelegt wurde, doch kommt der dadurch bedingte Fehler ebensowenig in Betracht wie der Umstand, dass auch das Gleichgewicht etwas mehr nach der Laktonseite verschoben sein muss als ohne Rücksicht auf die Salzbeimengung gefunden wurde. Etwas mehr würde dagegen die Erhöhung der $\frac{k_s + k_l}{H^+}$ Werte ausmachen. War tatsächlich auch nur annähernd so viel Silbersalz vorhanden, so musste bei Zusatz von HCl Trübung entstehen, da ja die Löslichkeit des $AgCl$ von der Grössenordnung 10^{-5} normal ist, die in Rede stehende Salzkonzentration aber 10^{-3} normal wäre.

[1]) Die gute Konstanz der unter dieser Voraussetzung von Uno Collan (Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 130 [1892]) berechneten Konstanten für den Übergang der Orthooxymethylbenzoesäure in Laktid ohne Katalysator sowie mit einer mit der Oxymethylbenzoesäure gleichstarken Säure als Katalysator spricht gleichfalls für diese Annahme. Leider hat Collan die Anfangskonzentrationen der Oxymethylbenzoesäure bei seinen Versuchen nicht variiert.

als auch von den Laktonen ausgehend zur gleichen Summe für die Konstanten der Geschwindigkeit der Laktonisierung und der Hydrolyse gelangen müsse, ist innerhalb der möglichen Versuchsfehler erfüllt.

Die mit der Hypothese einer reinen Wasserstoffionenkatalyse scheinbar im Widerspruch stehenden Henryschen Versuche über die Laktonisierung mit Essigsäure als Katalysator sowie ohne Katalysatoren lassen sich weitgehend mit dieser Hypothese in Einklang bringen durch die Annahme, dass die meisten der von Henry benutzten Präparate der Oxysäuren von der Darstellung her noch geringe Mengen von Silbersalz enthalten haben.

Auch hier kommt die Wirkung der ungespaltenen Säuremoleküle, falls sie überhaupt vorhanden ist, neben der der Wasserstoffionen praktisch nicht in Betracht.

Wien, im Juni 1919.